Pharmaceutisches
Central-Blatt

für

1842.

Dreizehnter Jahrgang.

Erster Band,
von No. 1. bis No. 28.

Mit zwei Steindrucktafeln.

Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.

Pharmaceutisches Central Blatt.

1. Januar 1842. №. 1.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Atomgewichte der einfachen Körper nach Berzelius.

Wir geben diesmal die Atomgewichte unverändert, wie im vorigen Jahre, nur mit Einschaltung des neuen Kohlenstoffatomgewichts = 75, da dieses bald allgemeiner werden dürfte; bekanntlich liegen die Liebig'sche und die neueste Berzelius'sche Zahl zwischen 75 und dem alten Atomgewichte. Die wahrscheinlich mit der Zeit auch nöthigen Halbirungen der Atomgewichte des Kaliums, Natriums und Silbers, die Peligot'schen Bemerkungen über Uran u. s. w. konnten noch nicht berücksichtigt werden, da sie wohl keinesfalls bereits im bevorstehenden Jahre Einfluss auf die Formeln üben.

Name des Körpers.	Zeichen.	O = 100,000	H = 1,0.	H = 1,0.
Aluminium	Al	171,167	27,432	13,716
Antimon	Sb	806,452	129,243	64,622
Arsenik	As	470,042	75,329	37,665
Baryum	Ba	856,880	137,325	68,663
Beryllium	Be	331,261	53,088	26,544
Blei	Pb	1294,498	207,458	103,728
Boron	B	136,204	21,828	10,914
Brom	Br	489,153	78,392	39,196
Cadmium	Cd	696,767	111,665	55,833
Calcium	Ca	256,019	41,030	20,515
Cerium	Ce	574,796	92,102	46,051
Chlor	Cl	221,326	35,470	17,735
Chrom	Cr	351,815	36,382	28,191

Name des Körpers.	Zeichen.	O = 100,000.	H = 1,0.	H̶ = 1,0.
Eisen	Fe	339,205	54,363	27,281
Fluor	F	116,900	18,734	9,367
Gold	Au	1243,013	199,207	99,604
Jod	J	790,460	126,567	63,283
Iridium	Jr	1233,499	197,682	98,841
Kalium	K	489,916	78,515	39,257
Kobalt	Co	368,991	59,135	29,568
Kohlenstoff	C	76,438	12,250	6,125
Kohlenstoff, n. Dumas	—	75,000	12,018	6,008
Kupfer	Cu	395,695	63,415	31,707
Lithium	L	80,375	12.881	6,440
Magnesium	Mg	158,353	25,378	12,689
Mangan	Mn	345,887	55,432	27,716
Molybdän	Mo	598,520	95,920	47,960
Natrium	Na	290,897	46,620	23,310
Nickel	Ni	369,675	59,245	29,622
Osmium	Os	1244,487	199,444	99,722
Palladium	Pd	665,899	106,708	53,359
Phosphor	P	196,143	31,436	15,717
Platin	Pt	1233,499	197,682	98,841
Quecksilber	Hg	1265,822	202,863	101,431
Rhodium	R	651,387	104,392	52,196
Sauerstoff	O	100,000	16,026	8,013
Schwefel	S	201,165	32,239	16,120
Selen	Se	494,582	79,263	39,631
Silber	Ag	1351,607	216,611	108,305
Silicium	Si	277,312	44,442	22,221
Stickstoff	N	88,518	14,186	7,093
Strontium	Sr	547,285	87,709	43,854
Tantal	Ta	1153,715	184,896	92,448
Tellur	Te	801,760	128,500	64,250
Thorium	Th	744,900	119,292	59,646
Titan	Ti	303,662	48,664	24,332
Uran	U	2711,358	434,527	217,263
Vanadium	V	855,846	137,157	68,578
Wasserstoff	H	6,239	1,000	0,500
	H̶	12,478	2,000	1,000
Wismuth	Bi	886,918	142,139	71,070
Wolfram	W	1183,000	189,590	94,795
Yttrium	Y	402,514	64,508	32,254
Zink	Zn	403,226	64,621	32,311
Zinn	Sn	735,296	117,840	58,920
Zirkonium	Zr	420,201	67,340	33,670

Wackenroder über das chemische Verhalten der Gallussäure und Eichengerbsäure.

Ueber die äussern Eigenschaften beider Säuren hat sich der Verf. bereits früher ausgesprochen. Die Eichengerbsäure kann nach dem Verf. nie absolut frei von Galluss. erhalten werden. Die mehr aus dem Galläpfelaufguss erhaltne krystallisirte Gallussäure enthält noch Kalk, Kali und Ammoniak.

1. Wenn die Gallussäure im Platinlöffel vorsichtig über einer Oelflamme erhitzt wird, so schmilzt sie nicht ganz leicht (bei etwa 210° C.) zu einer braunen Flüssigkeit, wobei sie aufschäumt, indem sich Kohlensäure daraus entwickelt, und einen aromatisch-brenzlichen Geruch verbreitet. Lässt man sie gleich nach dem Schmelzen wieder erkalten, so erstarrt sie zu einer braunen, körnig-krystallinischen Masse. Erhitzt man sie aufs neue über einer schwachen Spiritusflamme, so färbt sie sich schwarzbraun, während das Aufschäumen sowohl, als auch die Bildung brenzlicher, etwas zum Husten reizender Dämpfe von Brenzgallussäure zunimmt. Lässt man sie nun abermals erkalten, so erstarrt sie zu einer braunschwarzen, amorphen, blasigen Masse, deren Blasen während des völligen Erkaltens unter merklichem Knistern zerplatzen. Erneuert und verstärkt man die Erhitzung, so entweichen deutlich gelbgefärbte Dämpfe, und endlich hinterbleibt nur ein leichter Anflug ziemlich leicht verbrennlicher Kohle. — Geschieht hingegen die Erhitzung der krystallisirten Gallussäure rasch über einer Spiritusflamme, so färbt sich die schmelzende Säure sogleich braun und schwarz, kocht und schäumt stark auf, und giebt erst weisse, dann gelbe Dämpfe aus, welche aromatisch-brenzlich riechen und geringes Husten erregen können. Die Dämpfe entzünden sich sehr leicht durch die Spiritusflamme, wo alsdann die Säure schnell verbrennt mit heller, nur wenig oder gar nicht russender Flamme. Die Kohle, die hier hinterbleibt, beträgt mehr, als bei der langsam gesteigerten Erhizzung. Sie ist matt und verbrennt etwas langsam, oftmals eine höchst geringe Spur von Kalk hinterlassend.

Die an der Luft gut ausgetrocknete reine Eichengerbsäure schmilzt ziemlich leicht, wenn sie im Platinlöffel über einer Oelflamme erhitzt wird. Sie bläht sich aber gleichzeitig auf und färbt sich, noch ehe sie gänzlich geschmolzen ist, braun und schwarz, und entwickelt dabei einen schwachen, aromatisch-brenzlichen Geruch. Ist sie völlig geschmolzen, so stellt sie eine zähe Masse dar, die beim Erkalten zu einer spröden, braunschwarzen Masse erstarrt. Bei weiterem Erhitzen über einer schwachen Spiritusflamme giebt sie unter starkem Aufblähen viel Gas aus und entwickelt weisse, zum Husten reizende Dämpfe. Lässt man sie jetzt erkalten, so erstarrt sie mit

Knistern zu einer schwarzen, blasigen Masse. Bei fortgesetztem mässigen Erhitzen hinterbleibt eine sehr grosse Menge voluminöser, glänzender Kohle, die ein starkes, sehr lange andauerndes Glühen verlangt, um gänzlich zu verbrennen. Oftmals hinterlässt die Kohle eine, obgleich nur unbedeutende Spur von Kalk.

Dieselben Unterschiede, wie bei Erhitzung im Platinlöffel, bieten die beiden Säuren auch dar, wenn man sie in einer unten verschlossenen, knieförmig gebogenen Glasröhre, und zwar einer langsam oder schnell gesteigerten Hitze aussetzt. — Wird die krystallisirte Gallussäure über einer Oelflamme schwach erhitzt bis etwa zu 120°, so verliert sie nur 2 At. Wasser. Bei ungefähr 210° schmilzt sie aber unter starkem Aufschäumen zu einer braunen Flüssigkeit, während Kohlensäure und etwas Wasser, welches von Brenzgallussäure sauer reagirt, entweichen. Erkaltet die geschmolzene Gallussäure, so erstarrt sie zu einer körnig-krystallinischen Masse, die ausser Gallussäure eine den Leim fällende braune Substanz, wahrscheinlich Huminsäure, enthält. Wird die Erhitzung mit einer schwachen Spiritusflamme fortgesetzt, so kocht die Säure unter Aufschäumen und färbt sich braunschwarz. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer amorphen Masse, während dicht über derselben und in dem kurz über der Gallussäure umgebogenen Theile der Glasröhre ein fast ganz weisses, seidenglänzendes, strahlig-krystallinisches, aus langen Nadeln zusammengesetztes Sublimat, von Brenzgallussäure erstarrt. Bei fortgesetzter Erhitzung wird etwas schwieriger noch mehr Brenzgallussäure als eine grau und dann braun gefärbte Flüssigkeit übergetrieben, und nun erstarrt der Rückstand beim Erkalten wieder zu einer strahlig-krystallinischen Masse wegen der darin entstandenen Brenzgallussäure. Erst wenn der Rückstand einige Zeit lang und bis zu 250° erhitzt worden, ist alle Brenzgallussäure daraus abgetrieben, und der nun kohlenähnliche Rückstand stellt die Metagallussäure oder Melangallussäure dar. In noch verstärkter Hitze wird zuletzt auch diese zerstört. Es entweichen Essigsäure und brenzliches Oel und es hinterbleibt eine glänzende Kohle in geringer Menge. — Wenn die krystallisirte Säure rasch durch die Spiritusflamme erhitzt wird, so wird gleich anfangs ausser etwas Brenzgallussäure auch ein krystallinisch-körniges Sublimat aufgetrieben, welches zuerst eine gelbliche, späterhin eine zinnoberrothe oder braunrothe Farbe zeigt, und mit dem Sublimate übereinstimmt, das sich bei Erhitzung des Gallussäurehydrats ($2\ Aq + \overline{G}$) bildet.

Die gut ausgetrocknete Gerbsäure verliert auch bei 120° kein Wasser. Wird sie in der knieförmig gebogenen Glasröhre gelinde erhitzt über einer Oelflamme, so blähet sie sich sehr stark auf, indem nur Kohlensäure entweicht, aber weder Wasser, noch Brenzgallussäure in merklicher Menge.

Die schaumige Masse wird beim Erkalten theilweise klar, und erscheint dann durchsichtig, gelblich und rissig, und zeigt sich spröde. Bei weiterer Erhitzung bräunt und schwärzt sie sich, blähet sich aber weniger auf, und giebt etwas Wasser aus, welches farblos ist und sauer reagirt. Im Verfolg der weiteren Erhitzung schäumt sie sehr stark auf und steigt leicht über, und giebt nicht nur eine weingelbe, später krystallisirende Flüssigkeit aus, sondern auch eine gute Menge fester Brenzgallussäure. Diese ist zwar farblos, schliesst aber feine, zinnoberrothe Punkte ein. Bei wieder fortgesetzter Erhitzung über einer schwachen Spiritusflamme entweicht noch mehr Brenzgallussäure von brauner Farbe, die sich in dem umgebogenen Theile der Glasröhre als ein strahliges Sublimat ansetzt. Zugleich wird aber die hinterbleibende Melangallussäure theilweise zersetzt, und späterhin ganz und gar verkohlt unter Bildung von brenzlichem Oel und Essigsäure, beide in geringer Menge. — Wirkt die Spiritusflamme gleich zu Anfang rasch und stark auf die Eichengerbsäure ein, so schwärzt sich die Säure schnell und blähet sich sogleich stark auf, während starke, weisse und gelbliche Dämpfe (von Kohlensäure, Wasser, Brenzgallussäure mit etwas brenzlichem Oel, Essigsäure und brennbarem Gas) entweichen und sich zu einem flüssigen, aber bald mit röthlicher und bräunlicher Farbe krystallisirenden Destillat verdichten. Es hinterbleibt eine grosse Menge glänzender Kohle.

2. Die krystallisirte Gallussäure wird von 100 Theilen kaltem, und von 3 Theilen heissem Wasser aufgelöst, ohne eine Veränderung zu erleiden. Sie krystallisirt aus der in der Hitze gesättigten Lösung beim Erkalten nur langsam aus, meistentheils in vollkommenen, geraden rhombischen Prismen mit stark abgestumpften scharfen (oder stumpfen?) Seitenkanten. Verdampft aber eine Lösung derselben auf einer Glastafel, so treten noch zwei lang gezogene Abstumpfungsflächen der stumpfen (oder auch der spitzen) Ecken der Grundform hinzu, wodurch die Krystalle ein nadelförmiges Ansehen bekommen. Auch sind sie alsdann beständig gruppirt. Die kalte wässrige Lösung reagirt ziemlich stark sauer. Sie bleibt in Berührung mit der Luft mehre Tage lang ganz unverändert und farblos. Erst später färbt sie sich weingelb oder höchstens bräunlichgelb, und setzt einen Byssus ab. Weiter verändert sie sich aber nicht. Ist die Gallussäure aber nicht rein von Salzbasen, namentlich von Ammoniak, so färbt sie sich bald gelb, gelbbraun bis schwarzbraun und setzt Huminsäure ab.

Die reine Eichengerbsäure wird beim Uebergiessen mit kaltem Wasser anfangs durchscheinend, klebrig und zähe, löst sich aber dann sehr leicht auf; bei Concentration mit schwachem Opalisiren. Die verdünnte Lösung ist farblos, die concentrirte schwach gelblich. Sie reagirt stark sauer. Beim Schütteln schäumt sie stark. Sie verändert sich in Berührung mit der Luft

gar nicht leicht, weder beim Stehen, noch bei stundenlangem Kochen, noch beim Abdampfen zur Trockenheit. Nur ein sehr kleiner Theil der Gerbsäure geht dabei in Gallussäure über. Bei einer gewissen Concentration bleibt die Lösung der Gerbsäure auch während sehr langer Zeit fast ganz unverändert, und die Gallussäure nimmt darin nur in sehr geringem Maasse zu. Ist sie aber verdünnt, so färbt sie sich allmälig weingelb und setzt einen Byssus ab, wobei die Gerbsäure lediglich in Gallussäure übergeht. Wenn die verdünnte Lösung vorher mehre Stunden lang gekocht worden, so wird die Flüssigkeit mit der Zeit braunschwarz unter Bildung eines Byssus. Sie enthält dann nur Huminsäure mit einer Spur Gallussäure.

Die krystallisirte Gallussäure ist in Weingeist leicht, in Aether aber nur wenig löslich. Die weingeistige Lösung scheint sich an an der Luft wenig oder gar nicht zu verändern.

Die Gerbsäure wird von Weingeist und Aetherweingeist leicht und farblos aufgelöst, und erleidet in dieser Lösung gar keine oder nur eine sehr geringe Umwandlung in Gallussäure durch die atmosphärische Luft. In absolutem Alkohol und in Aether ist sie aber sehr wenig löslich.

3. Von concentrirter Schwefelsäure wird die krystallisirte Gallussäure bei einer Temperatur von 140° mit gelbbrauner und dann carminrother Farbe aufgelöst. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich rothbraunes Gallussäurehydrat, sogenannte Paraëllagsäure, in krystallinischen Körnern ab. Dieses Gallussäurehydrat verliert bei 120° 2 At. Krystallisationswasser, und giebt in der Hitze ein zinnoberrothes Sublimat. Da dasselbe in Wasser unlöslich und in den Alkalien auflöslich ist, so weicht es allerdings sehr ab von der bei 100° getrockneten krystallisirten gewöhnlichen Gallussäure, obwohl beide dieselbe Elementarmischung besitzen.

Die Eichengerbsäure löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit citronengelber bis braungelber Farbe auf. Wird die Auflösung mässig erhitzt, so färbt sie sich dunkelpurpurroth, riecht etwas nach schwefliger Säure und giebt auf Zusatz von Wasser einen schwarzbraunen, flockigen Niederschlag. Wenn die purpurrothe Auflösung stärker erhitzt wird, so färbt sie sich pechschwarz und giebt nun mit Wasser einen starken, flockigen, schwarzen Niederschlag von Huminsäure.

Concentrirte Salpetersäure färbt bei Erhitzung die kryst. Gallussäure schwach braun, löst sie auf und ändert sie in Oxalsäure um. — Die Eichengerbsäure dagegen wird schon von kalter Salpetersäure gelbroth gefärbt und bei Erwärmung mit starker Entwickelung salpetriger Dämpfe zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst, die bald gelb und zuletzt fast farblos wird, und nunmehr viel Oxalsäure enthält. Die wässrige Lösung der Gerbsäure

giebt mit concentrirter Salpetersäure nicht leicht eine Fällung; sie färbt sich aber roth und später gelb, wobei Oxalsäure entsteht.

Chlorwasser färbt die Lösung der Gallussäure allmälig gelb, dann braungelb, bis zuletzt alle Farbe verschwindet und die gänzliche Zerstörung der Gallussäure beendigt ist. — Die Lösung der Gerbsäure wird von Chlor vorübergehend purpurroth und dann gelb gefärbt. Zuletzt tritt völlige Entfärbung ein, und dann ist die organische Säure gänzlich zerstört.

4. Die Gallussäure sowohl, als die Eichengerbsäure ist von geringer Sättigungscapacität. Indessen sind die Salze beider Säuren noch zu wenig untersucht, als dass die vorläufige Annahme, es sei die erstere eine 2basische, die letztere eine 3basische Säure, nicht auch könnte in Zweifel gezogen werden. Man kennt fast allein nur die Mischung einiger Bleiverbindungen dieser Säuren mit Gewissheit.

Aus der Untersuchung des Hrn. Dr. Heinrich Bley über einige gallussaure Metallsalze folgt, dass die Gallussäure grosse Neigung zur Bildung basischer Salze besitzt. Ausserdem bildet sie auch mit den Alkalien und alkalischen Erden saure Salze, welche krystallisiren können und an der Luft sich nicht leicht verändern. — Die Gerbsäure scheint keine sauren Salze bilden zu können, da selbst die mit überschüssiger Gerbsäure versetzten Alkalien beim Eintrocknen den Ueberschuss der Gerbsäure aussondern. Zur Bildung basischer Salze scheint sie dagegen sehr geneigt zu sein, hauptsächlich in solchen Verbindungen, wo sie zugleich als Basis mit stärkern Säuren verbunden ist. Krystallinisch erscheinen nur gerbsaures Kali und Natron, so wie auch gerbsaures Ammoniak.

Die grösste Schwierigkeit in der Hervorbringung der gallussauren und gerbsauren Salze besteht in der leichten Zerstörbarkeit der Säuren, und zwar nicht bloss durch den atmosphärischen Sauerstoff, sondern auch durch den Sauerstoff aller Oxyde, welche leicht desoxydirbar oder reducirbar sind. Daher ist denn die Existenz einiger Salze, z. B. des gallussauren Silberoxyds und Goldoxyds eine Unmöglichkeit. Auch gallussaures und gerbsaures Eisenoxyd kann nicht anders existiren, als in Form von Oxydoxydul, da die schwarzen Niederschläge der Eisensalze durch Gallussäure und Gerbsäure stets beide Oxydationsstufen dieses Metalls enthalten. Dasselbe gilt von den Quecksilberoxydsalzen mit denselben organischen Säuren.

Welche Veränderung Gallussäure und Gerbsäure hierbei erleiden, ist noch unbekannt. Der Uebergang in Huminsäure oder Ulminsäure scheint zwar häufig das Endresultat zu sein; oftmals aber geht ein anderer Zustand voraus, in welchem die Säuren gefärbte Verbindungen geben, so z. B. der indigblaue Kalk aus gallussaurem Kalk, und die gelblichgrüne Lösung der mit kohlensaurem Natron versetzten Gerbsäure. Dass die Gerbsäure, wenig-

stens nicht immer in Gallussäure zunächst verwandelt werde, lässt sich leicht wahrnehmen.

5. Die wässrige Lösung der Galussäure wird von zweifach-chromsaurem Kali sogleich braun gefärbt, und allmälig ensteht ein brauner, flockiger Niederschlag, der sich beim Kochen der Flüssigkeit braunschwarz färbt. Von Salzsäure sowohl, als auch von Aetzkali wird derselbe sehr langsam, jedoch vollständig unter brauner Färbung der Flüssigkeit wieder aufgelöst. — Eine Lösung der Gerbsäure mit einer kleinen Menge des chromsauren Kali vermischt, giebt einen braungelben, flockigen, starken Niederschlag, der nach einigem Stehen oder beim Kochen der Flüssigkeit braunschwarz wird. Bei Anwendung eines Uebermaasses des Reagens bleibt aber der Niederschlag stets braungelb. Beide Niederschläge lösen sich übrigens langsam auf in verdünnter Salzsäure, und noch langsamer in ätzendem Kali.

Die Lösung der Gallussäure und der gallussauren Alkalien reducirt aus Goldchlorid sogleich das Gold als ein braunrothes Pulver. — Die Eichengerbsäure reducirt das Gold sehr bald. Während rothbraunes Goldpulver niederfällt, nimmt die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe an.

Salpetersaures Silberoxyd erleidet von der Gallussäure eine zwar allmälige, aber vollständige Reduction. Das Silber wird mit Metallglanz ausgeschieden, und die Flüssigkeit färbt sich braunroth. — Die gallussauren Alkalien geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag, der in reducirtem Silber besteht, und daher weder in Ammoniak, noch in kalter starkverdünnter Salpetersäure auflöslich ist. Nur in erhitzter Salpetersäure wird er mit rother Farbe aufgenommen. — Die Eichengerbsäure reducirt ebenfalls schon in der Kälte das Silber aus dem salpetersauren Silberoxyd allmälig. Der anfangs schwarze Niederschlag nimmt später eine graue Farbe, aber nur einen schwachen Metallglanz an. Die Flüssigkeit färbt sich nur schwach gelblich. — Die gerbsauren Alkalien geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen copiösen, intensiv rothbraunen Niederschlag, welcher sich in kalter verdünnter Salpetersäure mit gelber Färbung der Flüssigkeit, und in Ammoniak mit braunrother Färbung klar auflöst. Dagegen ist er in Essigsäure unauflöslich, und während durch die Essigsäure die Flüssigkeit gelb und der Niederschlag braunroth gefärbt wird, vorliert letzterer auch seine Auflöslichkeit in Ammoniak.

Quecksilberchlorid giebt mit Gallussäure keine Trübung, mit gallussauren Alkalien hingegen einen starken, röthlichweissen Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure vorübergehend citronengelb färbt und sehr viel Quecksilberchlorür zurücklässt. — Gerbsäure giebt mit Quecksilberchlorid allmälig eine geringe, weisse Färbung von Quecksilberchlorür. Gerbsaures Natron aber bewirkt sogleich einen starken Nie-

derschlag von Quecksilberchlorür, wobei die Flüssigkeit so wohl für sich, als auch auf Zusatz von Salzsäure vorübergehend roth gefärbt wird.

Salpetersaures Quecksilberoxyd (neutrales) giebt mit Gallussäure einen copiösen, flockigen, intensiv gelbrothen Niederschlag, welcher weder von Wasser, noch von einem Uebermaasse des Fällungsmittels, noch von Gallussäure aufgelöst wird. In Essigsäure löst er sich klar auf, und in Chlornatrium oder Salzsäure ebenfalls, aber mit Abscheidung von Quecksilberchlorür. — Mit gallussauren Alkalien entsteht ganz derselbe Niederschlag. Von überschüssigem gallussauren Natron wird er fast vollständig aufgelöst. Auch scheint derselbe mehr Oxydul zu enthalten als der erstere. — Mit Gerbsäure entsteht ein copiöser, ziegelrother Niederschlag, der in einem Uebermaass des Reagens und in Wasser unauflöslich ist. Von mässig starker Essigsäure wird er klar und farblos, und von Chlornatrium oder Salzsäure mit schwacher Trübung aufgelöst. Bleibt der Niederschlag stehen, so färbt er sich schmutziggelb und löst sich dann in Salzsäure unter Abscheidung von vielem Quecksilberchlorür auf. — Gerbsaure Alkalien geben einen copiösen, intensiv gelbrothen, beim Stehen bräunlichroth werdenden Niederschlag, der sich ebenso verhält, wie der durch reine Gerbsäure hervorgebrachte.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt in einer Lösung der Gallussäure eine geringe, gelblichweisse Trübung hervor, die in einem Uebermaasse des Reagens leicht und farblos verschwindet. Beim Stehen reducirt sich fast alles Quecksilber aus dem Niederschlage und aus der Auflösung. — Mit gallussauren Alkalien entsteht ein copiöser, flockiger, röthlichgelber Niederschlag, dessen Farbe bald in eine grünliche und dann graue übergeht, indem das Quecksilber reducirt wird. Im Uebermaass des Reagens löst sich der Niederschlag farblos auf, beim Stehen scheidet sich aber metallisches Quecksilber aus der Auflösung ab. Von Salpetersäure wird er mit röthlicher Färbung der Flüssigkeit klar aufgelöst. — Die Lösung der Eichengerbsäure erleidet ebenfalls nur eine geringe, gelblichweisse Fällung. Der Niederschlag vermehrt sich aber beim Stehen, wird gelblichgrau und dann grau. Er löst sich leicht und farblos auf in überschüssigem salpetersauren Quecksilberoxydul; bald aber färbt sich die Flüssigkeit gelblich und späterhin entsteht ein gelblichgrauer Niederschlag, worin reducirtes Quecksilber enthalten ist. — Gerbsaure Alkalien geben einen copiösen, gelblichen Niederschlag, der beim Stehen eine graue Farbe annimmt. Er löst sich im Uebermaass des Reagens auf, aus der Auflösung scheidet sich aber später metallisches Quecksilber ab.

6. Die Eisensalze verhalten sich gegen die Gallussäure und Gerbsäure bekanntlich sehr ähnlich, zeigen jedoch auch in einigen Fällen ganz bestimmte Unterschiede. Die gallussauren und gerbsauren Alkalien weichen ebenso von

einander und auch von den Säuren selbst ab in ihren Reactionen mit den Eisensalzen. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass die schwarzen, blauschwarzen und blauen Niederschläge und Färbungen der Flüssigkeiten nur durch Eisenoxyd entstehen. Daher müssen zur Hervorbringung dieser Reactionen die angewendeten Oxydulsalze auf irgend eine Weise höher oxydirt werden; die Eisenoxydsalze aber werden durch die Gallussäure oder Gerbsäure selbst bis zu einem gewissen Grade desoxydirt, wobei dann diese organischen Säuren eine theilweise, oder auch bei starkem Vorwalten der Eisenoxydsalze auch eine gänzliche Zerstörung erleiden. Von der momentan erfolgenden Desoxydation der Eisenoxydsalze kann man sich überzeugen durch Hinzufügen von Gallussäure oder Gerbsäure zu einer Eisenchloridlösung, der man zuvor etwas Kaliumeisencyanid hinzugesetzt hatte. Es fällt sogleich Berlinerblau nieder, auch wenn man die allerkleinste Menge der organischen Säuren anwendet. Die Reaction tritt noch ein bei einer ungemein starken Verdünnung der Flüssigkeiten. Es lässt sich daher vermuthen, dass die mehr und weniger schwarzen Niederschläge des Eisens durch Gallussäure und Eichengerbsäure diese organischen Säuren nicht ganz in unverändertem Zustande enthalten. Uebrigens aber können sie verglichen werden mit dem Berlinerblau, dessen Cyanid eben so wenig für sich scheint bestehen zu können, wie das gallussaure und gerbsaure Eisenoxyd.

Neutrales schwefelsaures Eisenoxydul giebt: *a*) mit einer mässig verdünnten Lösung der Gallussäure erst bei kürzerem oder längerem Stehen an der Luft eine dunkelblaue oder schön lasurblaue Flüssigkeit, die während mehrer Tage sich nicht klärt und höchstens einen geringen schwarzblauen Niederschlag absetzt. Wird aber der noch farblosen Flüssigkeit essigsaures Natron hinzugefügt, so färbt sie sich sogleich intensiv röthlich-blau, und bald fällt ein copiöser, schwarzblauer Niederschlag zu Boden, während die Flüssigkeit ganz farblos wird.

b) Eine mässig verdünnte Lösung der gallussauren Alkalien wird von dem schwefelsauren Eisenoxydul sogleich röthlichblau gefärbt, ohne jedoch ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Wird essigsaures Natron hinzugefügt, so färbt sie sich sogleich intensiv röthlichblau und wird undurchsichtig. In beiden Flüssigkeiten entstehen erst nach längerer Zeit blauschwarze Niederschläge.

c) Eine mässig starke Lösung der Eichengerbsäure wird durch Eisenvitriol anfangs nicht gefärbt. Nach einigem Stehen an der Luft nimmt sie eine schön blauschwarze Farbe an, trübt sich weiterhin und setzt bald einen copiösen, flockigen, blauschwarzen Niederschlag ab, wobei sie sich klärt, aber dunkelblau gefärbt bleibt. Der einige Zeit gestandene Niederschlag wird nur ziemlich schwer von Salzsäure und sehr schwer von Essigsäure aufge-

löst, und zwar ohne Färbung der Flüssigkeit. Versetzt man die noch ungefärbt gebliebene, mit Eisenvitriol vermischte, Lösung der Gerbsäure mit essigsaurem Natron, so entsteht sogleich ein copiöser, flockiger, violett-blauschwarzer Niederschlag, während sich die Flüssigkeit gänzlich entfärbt. Dieser Niederschlag wird aber auch nach längerer Zeit noch leicht von Salzsäure, weniger leicht von Essigsäure aufgelöst, wobei aber eine gelbe Trübung hinterbleibt.

d) Mit gerbsauren Alkalien giebt das neutrale schwefelsaure Eisenoxydul sogleich einen violettschwarzen, dann blauschwarzen, flockigen, copiösen Niederschlag, während die Flüssigkeit klar und farblos wird. Der Niederschlag wird von Salzsäure leicht, von Essigsäure sehr schwer und zwar ohne Färbung der Flüssigkeiten aufgelöst.

Neutrales Eisenchlorid giebt: *a*) mit Gallussäure und gallussauren Alkalien Niederschläge, deren Beschaffenheit etwas abweicht, je nachdem jene vorwaltend bleiben, oder das Reagens im Ueberschuss vorhanden ist. — Ein Uebermaass des Eisenchlorids bewirkt einen blauschwarzen Niederschlag, der sogleich wieder mit schmutzig-grüner Färbung der Flüssigkeit verschwindet, indem die Gallussäure gänzlich zerstört und Eisenchlorür gebildet wird. Deshalb färbt sich die grüne Flüssigkeit nicht wieder blauschwarz, wenn man ihr essigsaures Natron hinzufügt. — Bleibt hingegen ein Ueberschuss von Gallussäure, so verschwindet zwar der durch Eisenchlorid bewirkte blauschwarze Niederschlag ebenfalls allmälig unter grüner Färbung der Flüssigkeit, aber nur in Folge der gänzlichen Reduction des Eisenchlorids zu Eisenchlorür. Daher giebt die grüne Flüssigkeit aufs neue einen copiösen, röthlich-blauschwarzen Niederschlag, wenn man ihr essigsaures Natron hinzusetzt, gerade so, als die aus Gallussäure und Eisenvitriol gemischte ungefärbte Flüssigkeit, wenn essigsaure Alkalien derselben beigefügt werden. — Bleibt ein Ueberschuss von gallussaurem Natron, so wird die Flüssigkeit durch Eisenchlorid bleibend blauschwarz gefärbt. Erst wenn man Chlornatrium oder essigsaures Natron hinzufügt, sondert sich der Niederschlag ab und wird die Flüssigkeit klar und farblos. Gleich nach seiner Entstehung löst sich der Niederschlag sehr leicht, klar und farblos in Salzsäure auf, und in der Auflösung zeigt Schwefelcyankalium kein Chlorid mehr an. Ist aber eine längere Zeit nach der Abscheidung des Niederschlages verflossen, so löst er sich sonderbarerweise nur äusserst schwer in Salzsäure wieder auf. Von Kali wird er mit braunrother Färbung der Flüssigkeit aufgelöst.

b) Mit Gerbsäure und neutralen gerbsauren Alkalien bringt das Eisenchlorid einen schwarzen Niederschlag hervor, der, wenn das Chlorid im Ueberschuss vorhanden ist, leicht und bald wieder verschwindet mit

grünlicher oder dunkelgrüner Färbung der Flüssigkeit. In dieser ist Eisenchlorür, aber keine Spur von Gerbsäure mehr enthalten. Sie wird daher auf Zusatz von essigsaurem Natron nicht wieder schwarz. Bleibt hingegen ein Ueberschuss von Gerbsäure oder gerbsauren Alkalien, so bewirkt das Eisenchlorid blauschwarze, flockige, copiöse Niederschläge, welche nicht wieder verschwinden, sondern sich ablagern und die Flüssigkeit farblos zurücklassen. Die eben entstandenen Niederschläge sind leichter auflöslich in Salzsäure, als die lange gestandenen. Die salzsauren, farblosen Auflösungen enthalten viel Chlorür, und werden durch essigsaures Natron wieder blauschwarz gefärbt.

Essigsaures Eisenoxyd. *a*) Dieses Reagens färbt, wenn ein mässiger Ueberschuss davon angewendet wird, die Lösung der Gallussäure sogleich blauschwarz, und die Lösung des gallussauren Natron röthlichblau, und es entstehen copiöse Niederschläge von gallussaurem Eisenoxydoxydul. Die Niederschläge verschwinden beim Stehen nicht wieder und behalten ihre Farbe unverändert. Daher verdient auch das essigsaure Eisenoxyd als Reagens auf Gallussäure im Allgemeinen den Vorzug vor dem Eisenchlorid. Nur von einer sehr grossen Menge überschüssigen essigsauren Eisenoxyds werden die Niederschläge mit brauner Färbung der Flüssigkeit völlig wieder aufgelöst. Auch von einer sehr grossen Menge concentrirter Essigsäure werden sie farblos aufgelöst; in der Auflösung findet sich aber keine Gallussäure mehr. — Bleibt dagegen ein Ueberschuss von Gallussäure, so giebt essigsaures Eisenoxyd einen röthlichblauen Niederschlag; und wenn gallussaure Alkalien vorwaltend bleiben, so färbt essigsaures Eisenoxyd die Flüssigkeit nur intensiv röthlichblau, trübt sie aber nicht. In der blauen Flüssigkeit befindet sich Eisenoxydul.

b) Eine mässige Menge von essigsaurem Eisenoxyd färbt die verdünnte und selbst ausserordentlich stark verdünnte Lösung der Eichengerbsäure und der eichengerbsauren Alkalien intensiv blauschwarz. Die Reaction ist sehr sicher und bestimmt, da die Färbung der Flüssigkeit nur durch ein grosses Uebermaass des Reagens allmälig wieder aufgehoben wird. Sind die Lösungen aber nicht verdünnt, so bewirkt das überschüssige essigsaure Eisenoxyd einen schwarzen, grossflockigen, copiösen Niederschlag, der sich in der Ruhe aus der klaren, braunen Flüssigkeit absetzt und nicht verschwindet. — Wenn die Gerbsäure im Ueberschuss vorhanden bleibt, so entsteht ein flockiger, blauschwarzer Niederschlag, wobei die Flüssigkeit farblos wird. Waltet gerbsaures Alkali vor, so bleibt die Flüssigkeit blauschwarz und wird erst auf Zusatz von Chlornatrium farblos, indem sich der Niederschlag absondert. Diese Niederschläge werden nur sehr schwer von Essigsäure, aber leicht von Salzsäure aufgenommen.

Schwefelsaures Eisenoxydoxydul giebt mit G a l l u s s ä u r e einen copiösen blauschwarzen Niederschlag, welcher späterhin rein schwarz und dann grünlich wird. — Mit E i c h e n g e r b s ä u r e entsteht ein schön dunkelblauschwarzer, erst in einem grossen Uebermaasse des Reagens mit schwarzgrüner Färbung der Flüssigkeit wieder auflöslicher Niederschlag. In dieser Auflösung ist keine Gerbsäure oder Gallussäure mehr enthalten, und daher kann der schwarze Niederschlag nicht wieder darin hervorgebracht werden durch einen Zusatz von essigsaurem Natron. Bei Vorwalten der Gerbsäure bleiben der Niederschlag und die Flüssigkeit beständig blauschwarz. Setzt man aber Kochsalz hinzu, so scheidet sich der Niederschlag ab, und die Flüssigkeit wird farblos.

Die B r e n z g a l l u s s ä u r e hat, wie in mancher andern Hinsicht, so auch insbesondere in ihrem Verhalten zu den Eisensalzen die grösste Aehnlichkeit mit der Gallussäure. Noch stärker, als diese, wirkt sie reducirend auf Eisenoxydsalze. Mit essigsaurem Eisenoxyd giebt sie sogleich eine dunkelblaue Flüssigkeit und dann einen schwarzblauen Niederschlag, welcher später eine bleibend schwarze Farbe annimmt. Mit Eisenchlorid entsteht nur eine braune Flüssigkeit, auf Zusatz von essigsaurem Alkali aber ein schwarzblauer Niederschlag. Eisenvitriol wird an der Luft dunkelblau gefärbt.

6. Die Kupferoxydsalze zeigen gegen Gallussäure und Eichengerbsäure ein nicht minder charakteristisches Verhalten, und sind daher für diese Säuren v o r t r e f f l i c h e Reagentien.

Neutrales essigsaures Kupferoxyd giebt: *a*) mit G a l l u s s ä u r e einen rothbraunen, flockigen, copiösen Niederschlag, der bei einem Uebermaasse der Gallussäure sich stärker rothbraun, bei einem Ueberschuss von essigsaurem Kupferoxyd aber bräunlichgrau färbt, ohne sich aufzulösen. Von Essigsäure wird er ziemlich schwer, aber völlig, von Salzsäure leicht und farblos aufgelöst. Kali giebt damit eine braungelbe, klare Auflösung, aus welcher beim Stehen zinnoberrothes Kupferoxydul niederfällt, und durch Schwefelwasserstoff allmälig Schwefelkupfer gefällt wird. Ammoniak löst ihn mit braungelber Farbe auf, aber Schwefelwasserstoff bringt keine Trübung in der Auflösung hervor. — Selbst aus ä u s s e r s t s t a r k v e r d ü n n t e n Lösungen wird die Gallussäure noch gefällt durch essigsaures Kupferoxyd mit der den Niederschlag auszeichnenden Farbe.

b) Mit G e r b s ä u r e entsteht ein graubrauner, flockiger, copiöser Niederschlag, der beim Vorwalten der Gerbsäure röthlichweiss, und beim Vorwalten des essigsauren Kupferoxyds bräunlichgrau wird. Er löst sich leicht auf in Essigsäure, und sehr leicht in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure. Von Kali wird er anfänglich mit Hinterlassung eines gelblichen Rückstandes, später aber vollständig und mit Ausscheidung von rothem Kupferoxydul auf-

gelöst. Ammoniak löst ihn bis auf einen graubraunen Rückstand, und nur bei einem Uebermaass von Gerbsäure völlig klar auf. Die ammoniakalische Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt. — Der Niederschlag entsteht noch bei sehr starker Verdünnung der Gerbsäure.

Neutrales schwefelsaures Kupferoxyd giebt: *a*) mit gallussaurem Natron einen dunkelbraunen bis braunrothen Niederschlag, der sich in überschüssigem schwefelsauren Kupferoxyd nur wenig, in gallussaurem Natron gar nicht auflöst, und sich übrigens verhält, wie der Niederschlag durch essigsaures Kupferoxyd.

b) Mit gerbsaurem Natron entsteht ein brauner, copiöser Niederschlag von demselben Verhalten, wie der durch essigsaures Kupferoxyd bewirkte.

7. Zinnchlorür giebt mit Gallussäure einen sehr geringen, mit gallussaurem Natron aber einen stärkeren, weissen Niederschlag, der von einem Uebermaasse des Fällungsmittels leicht und schnell, von Essigsäure aber nicht aufgelöst wird. — Die Eichengerbsäure wird dagegen durch Zinnchlorür vollständig gefällt. Der weisse, voluminöse, flockige Niederschlag ist im Uebermaasse des Zinnchlorürs und in Salzsäure ziemlich leicht, in Essigsäure aber nicht auflöslich. Der aus gerbsaurem Natron gefällte Niederschlag wird dagegen von Zinnchlorür nur sehr wenig wieder aufgelöst.

Neutrales essigsaures Bleioxyd giebt mit Gallussäure einen flockigen, voluminösen, weissen bis gelblichweissen Niederschlag, der von überschüssiger Gallussäure gar nicht, von vielem Wasser äusserst wenig, von einem Uebermaass des Fällungsmittels sehr wenig, und von Essigsäure ziemlich leicht aufgelöst wird. — Mit den gallussauren Alkalien entsteht ein dem Anschein nach gleicher Niederschlag. Dieser färbt sich indessen bei langem Stehen an der Luft grau und wird von Essigsäure sehr leicht aufgelöst. — Mit Gerbsäure und gerbsauren Alkalien entstehen Niederschläge von demselben Verhalten.

Basisches essigsaures Bleioxyd giebt mit Gallussäure einen copiösen, weissen bis schwach gelblichen, mit gallussaurem Natron einen grauen Niederschlag, der permanent, und in Essigsäure klar auflöslich ist. Aus dieser sauren Auflösung setzen sich beim Stehen warzenförmige Krystalle ab. — Mit Gerbsäure entsteht ebenfalls ein voluminöser, weisser Niederschlag, der in überschüssigem Fällungsmittel gelblich und später grau wird. Er löst sich leicht in Essigsäure auf. Wenn überschüssige Gerbsäure vorhanden ist, so wird er auf Zusatz von Ammoniak ziegelroth und beim Stehen violettbraun gefärbt. Waltet aber das Fällungsmittel vor, so wird er von Ammoniak gar nicht oder nur sehr wenig in seiner Farbe verändert.

Schwefelsaures Zinkoxyd giebt mit gallussauren Alkalien einen flok-

kigen, weissen Niederschlag, der sich in gallussauren Alkalien gar nicht, in überschüssigem Fällungsmittel aber fast vollständig, und in Essigsäure völlig klar auflöst. — Der ganz ähnliche Niederschlag mit gerbsauren Alkalien unterscheidet sich von jenem durch seine Unauflöslichkeit in überschüssigem schwefelsauren Zinkoxyd.

8. Baryt- und Kalksalze geben mit Gallussäure und neutralen gallussauren Alkalien keine Niederschläge. Wenn aber ein Alkali, insbesondere Ammoniak hinzugefügt wird, so entstehen, gleichwie durch Baryt- und Kalkwasser, meistens noch bei starker Verdünnung, weisse Niederschläge von gallussaurem Baryt oder Kalk, die aber in Folge des Ueberganges der Gallussäure in Huminsäure oder Ulminsäure ihre Farbe schnell gegen andere Farben vertauschen. — Gegen Gerbsäure und gerbsaure Alkalien verhalten sich dieselben Reagentien ähnlich, aber nicht gleich.

Barytwasser giebt mit Gallussäure einen flockigen, copiösen, weissen, schnell blau oder grün sich färbenden Niederschlag, der von Gallussäure mit bläulicher Farbe aufgelöst wird. Von verdünntem Barytwasser wird er zu einer rosenrothen Flüssigkeit aufgelöst, die aber bald ihre Farbe verliert und graubraune Flocken von huminsaurem Baryt absetzt. — Der Niederschlag mit Gerbsäure ist voluminös und weiss. Er löst sich in überschüssigem Barytwasser nicht auf, sondern färbt sich nur schnell grün, dunkelgrün, und beim Stehen bräunlichgelb, und wird auch dann noch klar und farblos von Salzsäure aufgenommen.

Kalkwasser fällt die Gallussäure copiös, weiss, aber der Niederschlag wird schnell blau oder grün gefärbt. Von Gallussäure wird er mit blauer Farbe oder auch farblos aufgelöst. In verdünntem Kalkwasser ist er mit rosenrother Farbe auflöslich. Die Farbe verschwindet aber bald, und graubraune Flocken von huminsaurem Kalk fallen nieder. — Mit Gerbsäure entsteht ebenfalls ein voluminöser, weisser Niederschlag, der aber von Kalkwasser, auch wenn dasselbe verdünnt worden, nicht aufgelöst wird, sondern sich schnell blau, grün und roth und beim Stehen hellbräunlichgelb färbt und mit Salzsäure eine klare farblose Auflösung giebt.

Wird Chlorcalcium mit Gallussäure in genügender, aber nicht vorwaltender Menge vermischt und dann noch Ammoniak hinzugefügt, so bildet sich ein copiöser, weisser, schnell blau und grün werdender Niederschlag, der sich mit röthlicher Farbe in Wasser auflöst, aus welcher Auflösung bald graubraune Flocken niederfallen. — Gerbsäure giebt unter denselben Bedingungen einen voluminösen, weissen, aber schnell blaugrün, beim Stehen grau und auf der Oberfläche dunkelbraun werdenden Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist.

Neutrales Chlorcalcium trübt die gallussauren Alkalien nicht. Wird

Ammoniak hinzugefügt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und giebt bei längerem Stehen einen starken, flockigen, braunrothen Niederschlag. — Gerbsaure Alkalien hingegen geben mit neutralem Chlorcalcium einen ziemlich starken, flockigen, weissen Niederschlag, der sich farblos und fast ganz in Wasser, leicht und völlig in Essigsäure auflöst.

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung der *Tinct. ferri acetici aetherea*, nach Pagenstecher: 18 Th. essigs. Kali übergiesst man mit 28 Th. Alkohol von 30° Beck und 6 Th. Wasser, setzt nach erfolgter Auflösung 17 Th. ganz trocknes schwefels. Eisenoxyd zu, lässt drei Tage unter öfterem Umrühren digeriren, bringt auf Leinwand, presst gut aus, filtrirt, und versetzt das klare Filtrat mit $\frac{1}{5}$ seines Gewichts rectific. Essigäther. Die Methode ist sehr leicht ausführbar und giebt ein Präparat von stets gleichem Eisengehalt. (*B. R. XXIII. p.* 38—40.)

Analyse einer Tonsillenconcretion, von Wurzer. Die Concretion war warzig conglomerirt, nicht geschichtet, aber mit einem ovalen weisslichen Kern; aussen graulichweiss mit rosenrothen Flecken, bestand aus: 63,8 phosphors. Kalk, 16,7 kohlens. Kalk, 13,3 thierischem, durch Salpeters. gelb, durch Alkalien roth werdenden Stoff, 7,1 Salzs., Natron, Kali, Speichelstoff, 0,1 Eisen und Manganspuren. (*B. R. XXIII. p.* 160—163.)

Anfertigung der Gallertkapseln, nach Simonin. Nach dem Verf. soll man sich erst durch Giessen in einer hölzernen Form (aus zwei Theilen bestehend und für eine Reihe von Kugeln auf einmal vorgerichtet) Wachskugeln von der erforderlichen Grösse bereiten, diese auf eiserne, in passenden Stäben reihenweise befestigte, Nadeln spiessen, alle zusammen durch Eintauchen auf die bekannte Weise überziehen, trocknen lassen, dann die Kugeln von den Nadeln nehmen und mit dem Nadelstiche nach unten auf ein erwärmtes Blech stellen, wo das Wachs herausschmilzt und eine runde Blase hinterlässt. (*Journ. de Ch. méd.* 1841. *p.* 43.)

Verhalten der Traubensäure zu doppelt chroms. Kali. Mengt man nach Böttger gleiche Gewichtstheile beider Substanzen und benetzt das Gemenge schnell mit W., so erhitzt sich die Masse, bläht sich auf, entwickelt viel Wasserdämpfe und Kohlensäure. In dem Rückstande sind Chromoxyd und Spuren von Ameisens. nachzuweisen. Uebergiesst man das Gemenge statt mit Wasser mit wässrigem Weingeist, so erhält man unter ähnlicher Reaction eine stark nach Aldehyd riechende Flüssigkeit. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIX. p.* 179—180.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

8. Januar 1842. №. 2.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Wackenroder über das chemische Verhalten der Gallussäure und Eichengerbsäure.

(Schluss.)

Chlorbaryum giebt mit gallussauren Alkalien keine Trübung. Auf Zusatz von Ammoniak entsteht aber ein weisser Niederschlag, der schnell röthlichgrün wird, und sich mit grünlicher Farbe in Wasser auflöst. Beim Stehen dieser Auflösung bildet sich ein starker, graugrüner Niederschlag. — Mit gerbsauren Alkalien giebt Chlorbaryum einen ziemlich starken, flockigen, weissen Niederschlag, der von Wasser farblos und klar aufgelöst wird. Auf Zusatz von Ammoniak fällt sogleich ein blau- oder graugrüner Niederschlag nieder.

Wässrige Gypslösung bringt keine Veränderung in der Lösung der Gallussäure und gallussauren Alkalien hervor. Hinzugefügtes Ammoniak oder ätzendes Natron aber färben die Flüssigkeit sogleich roth und grün, und ein voluminöser graugrüner Niederschlag setzt sich ab. — Gerbsäure erleidet ebenfalls keine Fällung durch wässrige Gypslösung. Ein Zusatz von Ammoniak bewirkt aber sogleich einen copiösen Niederschlag, welcher vorübergehend weiss erscheint, und sich dann grünlich, blau und röthlich und beim Stehen graubraun und oberflächlich schwarzbraun färbt.

Am ausgezeichnetsten ist das Verhalten des kohlensauren Kalks gegen die Gallussäure und Gerbsäure. Während nämlich der gallussaure Kalk in Wasser farblos löslich ist und durch den Sauerstoff der Luft bald in eine intensiv blaue, indig- oder lackmusblaue Verbindung, die sich nicht niederschlägt, übergeht, fällt der gerbsaure Kalk als eine weisse, an der Luft ziemlich beständige, unlösliche Verbindung nieder. Der gerbsaure Kalk scheint, gleichwie der blaue gallussaure Kalk, direct in eine grünlichgraue und braune Kalkverbindung überzugehen und nur einem sehr kleinen Theile nach zunächst in gallussauren Kalk verwandelt zu werden.

a) Eine Lösung der Gallussäure bleibt unverändert durch eine unzureichende Menge von saurem kohlensauren Kalk, den man durch Hineinleiten von Kohlensäure in Kalkwasser und Klären der Flüssigkeit erhält. Weder ein mehrtägiges Stehen, noch Kochen der Flüssigkeit bringt eine Veränderung darin hervor. Wenn aber ein Ueberschuss des sauren kohlensauren Kalks hinzugefügt wird, so färbt sich die Flüssigkeit beim Stehen an der Luft bald bläulich bis zuletzt indigblau, ohne ihre Klarheit einzubüssen. Erst allmälig entsteht ein blaugrünlicher geringer Bodensatz. Erhitzt man gleich nach dem Zusatze des Reagens die Flüssigkeit, so fällt kohlensaurer Kalk nieder und die Flüssigkeit bleibt ungefärbt. Aber schon während des Erkaltens beginnt die blaue Färbung derselben und hat nach Verlauf einiger Zeit den höchsten Grad erreicht. Die schön dunkelblaue Flüssigkeit geht klar durchs Filtrum, und bleibt klar nach Zusatz von Chlornatrium. Alkohol oder Schwefelätherweingeist aber bringen bei Abschluss der Luft einen starken, flockigen, schwarzblauen Niederschlag darin hervor, der zur weiteren Untersuchung der blau färbenden Gallussäure geeignet sein dürfte. Kocht man die dunkelblaue Flüssigkeit eine Weile, nachdem noch etwas saurer kohlensaurer Kalk hinzugefügt worden, oder kocht man die mit überschüssigem Reagens an der Luft gestandene und blau gewordene Flüssigkeit für sich, so entsteht ein Niederschlag von blaugrünlicher und späterhin schmutzigbrauner Farbe, weil die Gallussäure allmälig in Huminsäure oder Ulminsäure übergegangen ist. In der dann schwach gelblich gewordenen Flüssigkeit bewirkt essigsaures Eisenoxyd nicht mehr einen schwarzen, sondern braunen, flockigen Niederschlag von huminsaurem Eisenoxyd. Noch eine äusserst geringe Menge von Gallussäure giebt sich durch eine intensiv blaue oder auch wohl grünlichblaue Färbung der Flüssigkeit zu erkennen, wenn man die Lösung der Gallussäure mit saurem kohlensauren Kalk eine Weile kocht und dann an der Luft stehen lässt.

In dem dunkel- oder indigblauen gallussauren Kalk ist die Gallussäure in einem metamorphosirten Zustande enthalten. Sie wird daraus durch Säuren mit stark rother (amethystrother) Farbe in Freiheit gesetzt,

aber nicht gefällt. Beim Sättigen der Säure mit Kalk kommt die blaue Farbe wieder zum Vorschein, gerade wie beim gerötheten Lackmus. Indessen ist die rothe Farbe nicht beständig, sondern sie verschwindet nach einiger Zeit von selbst in der angesäuerten Flüssigkeit. Der Verf. nennt die rothe Säure Gallerythrosäure.

b) Eine Lösung der Eichengerbsäure bleibt ebenfalls farblos beim Vermischen mit saurem kohlensauren Kalk. Die Flüssigkeit trübt sich aber, auch wenn sie nur eine kleine und unzureichende Menge des Reagens enthält, von der Oberfläche herab allmälig beim Stehen an der Luft, offenbar in Folge der Entweichung von Kohlensäure, und es entsteht ein ganz weisser, starker, flockiger Niederschlag. Selbst noch bei sehr starker Verdünnung der Gerbsäure stellten sich Trübung und Niederschlag ein, vornehmlich dann, wenn hinlänglich von dem Reagens hinzugefügt worden. Seine weisse Farbe vertauscht der gefällte gerbsaure Kalk erst nach sehr langem Stehen mit einer gelblichen oder gelblichgrauen. War ein Ueberschuss von Gerbsäure gelassen worden, so erscheint die Flüssigkeit nach Ablagerung des Niederschlags weingelb; war aber kohlensaurer Kalk in überschüssiger Menge vorhanden, so bleibt sie ungefärbt und zeigt nur nach fast vollendeter Fällung des gerbsauren Kalks eine schwache grünlichgraue Trübung. Diese Färbung rührt entweder her von der Bildung einer ganz kleinen Menge von gallussaurem Kalk aus gerbsaurem Kalk, der noch ungefällt geblieben, oder von der Spur Gallussäure, welche höchst wahrscheinlich immer in der Eichengerbsäure ursprünglich enthalten ist. So viel ist sicher, dass, wenn man der Gerbsäure zuvor auch nur ganz wenig Gallussäure hinzugefügt hat, sich alsdann zwar anfangs weisser gerbsaurer Kalk ebenfalls niederschlägt, die Flüssigkeit aber bei längerem Stehen eine sehr merklich und entschieden dunkelblaue Farbe an der Oberfläche annimmt. Daher gehört der saure kohlensaure Kalk zu den vorzüglichsten Mitteln, die Gerbsäure auf Gallussäure zu prüfen. Eine vollständige Fällung der Gerbsäure durch sauren kohlensauren Kalk findet jedoch bei blossem Stehen der Flüssigkeit an der Luft nicht leicht statt. Kocht man die eben gemischte, noch klare Flüssigkeit eine Weile unausgesetzt, so färbt sich der entstehende weisse Niederschlag gelblich, jedoch bleibt die Flüssigkeit farblos, und läuft auch farblos durchs Filtrum, wenn sie sogleich und noch heiss filtrirt wird. Sie enthält nun keine Gerbsäure mehr, aber wohl eine geringe Spur von gallussaurem Kalk. Wird die lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesene Flüssigkeit gekocht, so entsteht, gerade wie in der entsprechenden Flüssigkeit der Gallussäure, ein grünlicher, graubrauner Niederschlag, während eine schwach gelbliche Flüssigkeit zurückbleibt, aus welcher durch essigsaures Eisenoxyd braune Flocken gefällt werden. — Diesem Verhalten der Gerbsäure gemäss wird eine wäss-

rige Lösung derselben, wenn man sie mit Kreide vermischt und unter öfterm Umrühren 24 Stunden lang an der Luft stehen lässt, gar nicht oder nur schwach gelblich gefärbt. Kocht man nunmehr das Ganze eine Weile, so wird der Bodensatz grünlichgrau, und die noch heiss filtrirte Flüssigkeit, die anfangs farblos ist, färbt sich an der Luft bläulich, weil sie ein wenig gallussauren Kalk, aber keine Gerbsäure mehr enthält. Ebenso, wenn eine ganz frische Lösung der Gerbsäure mit Kreide eine Zeit lang gekocht wird, so kommt zwar anfangs etwas gerbsaurer Kalk in Auflösung, aber sehr bald ist alle Gerbsäure vollkommen gefällt, und die farblose Flüssigkeit enthält nur ein wenig gallussauren Kalk, wesshalb sie sich an der Luft allmälig etwas grünlichblau färbt.

9. Die ätzenden und kohlensauren Alkalien verhalten sich gegen Gallussäure und Gerbsäure darin gleich, dass die gemischten alkalischen Flüssigkeiten aus der Luft schnell Sauerstoff aufnehmen und sich dunkel färben, während die organischen Säuren durch mehre, nicht näher gekannte, Mittelstufen hindurch zuletzt in Ulminsäure oder Huminsäure metamorphosirt werden. Die Richtigkeit der Angabe, dass die Gerbsäure beim Erwärmen mit ätzenden Alkalien zunächst in Gallussäure verwandelt werde, lässt sich noch bezweifeln.

a) Aetzendes Kali im Ueberschuss färbt die Lösung der Gallussäure sogleich braunroth. Beim Stehen an der Luft wird die Flüssigkeit goldgelb, trübt sich aber nicht, wenn Salzsäure im Uebermaass hinzugefügt wird. Es kann sich daher keine Ulminsäure oder Huminsäure darin gebildet haben. — Eichengerbsäure giebt mit überschüssigem Kali ebenfalls eine gelbe oder bräunliche Flüssigkeit, die an der Luft roth oder rothbraun und zuletzt gelbbraun wird. Nach Zusatz von Salzsäure bleibt sie klar. Sie enthält noch etwas Gerbsäure, wenn sie nicht lange der Luft ausgesetzt gewesen ist.

Vermischt man eine concentrirte Lösung der Gerbsäure mit Kali bis nicht ganz zur Neutralisation, so entsteht ein voluminöser, feinflockiger, gelblich- bis graulichweisser Niederschlag, der beim Eintrocknen seine Farbe behält, aber seidenglänzend und schuppig wird. Unter dem Niederschlag erkennt man neben amorpher Gerbsäure krystallinische Körner in dem Rückstande. Dieser löst sich leichter in heissem, als in kaltem Wasser mit gelblicher Farbe auf. Die Lösung reagirt schwach sauer, und giebt mit Hausenblaselösung eine auf Zusatz von Essigsäure wieder verschwindende Trübung. Es dürfte dieses Kalisalz $= 2KO, Aq + Qt$ sein. Da dasselbe sehr leicht von etwas überschüssigem Kali aufgelöst wird mit rother oder rothbrauner Färbung der Flüssigkeit, so bemerkt man in der Regel die Bildung des Niederschlages nicht.

b) Aetzendes Natron verhält sich gegen die Gallussäure ganz so, wie das Kali. Ueberschüssiges Aetznatron färbt die Lösung der Gerbsäure gelb und gelbroth, beim Stehen orangegelb bis gelbbraun. Von Salzsäure wird die Flüssigkeit nicht getrübt.

Die concentrirte Lösung der Gerbsäure giebt mit ätzendem Natron auch dann keinen Niederschlag, wenn die Gerbsäure vorwaltend bleibt, mithin die Flüssigkeit sauer reagirt. Man kann auch zu Aetznatronlösung auf einmal eine überschüssige Menge von gepulverter Gerbsäure hinzufügen, und es entsteht dennoch nur ein bräunlicher Syrup, der aber nach späterem Zusatze von Wasser oder Weingeist einen starken, flockigen, bräunlichweissen Niederschlag bildet. Auch wenn der syrupartigen Flüssigkeit absoluter Alkohol sogleich hinzugefügt wird, entsteht ein grünlicher, flockiger Niederschlag, der sehr bald dunkelgrün und krystallinisch wird. — Wird eine mässig starke Lösung der Gerbsäure mit so viel Natron versetzt, dass die Flüssigkeit schwach sauer, oder doch wenigstens gar nicht auf Curcumäpapier reagirt, so färbt sie sich grünlichgelb bis dunkelgelbgrün, und verändert ihre Farbe an der Luft nicht weiter. Sie trocknet mit einer grünlichgelben, oder wenn sie völlig neutral reagirte, mit einer dunkelgrünen Farbe zu einer Masse ein, welche sich unter dem Mikroskope als ein Gemenge zeigt von grünlichgelben oder dunkelgrünen krystallinischen Körnern und überschüssiger, an ihrer idiotypischen Gestalt leicht und bestimmt erkennbaren Gerbsäure. Beim Uebergiessen mit Wasser hinterlässt die grünlichgelbe Masse bräunlichweisse Flocken, welche später gelblich und pulverig werden, und wahrscheinlich ein saures gerbsaures Salz sind; die dunkelgrüne Masse aber hinterlässt ein ebenso gefärbtes krystallinisch-körniges Salz, wahrscheinlich neutrales gerbsaures Natron. Beide Arten des gerbsauren Natrons lösen sich leicht auf in einem Uebermaasse von Natron und zwar je nach der Concentration mit gelber bis gelbbrauner Farbe. Ist die Menge des Natrons nicht stark vorwaltend, so behält die Flüssigkeit einen Stich ins Grüne, auch wenn sie längere Zeit der Luft ausgesetzt wird. Ueberschüssig hinzugefügte Salzsäure bewirkt keine Trübung in den alkalischen Flüssigkeiten. Wenn man der angesäuerten Flüssigkeit essigsaures Natron und dann essigsaures Eisenoxyd hinzufügt, so entsteht nur dann eine schwarzgrüne Fällung von gerbsaurem Eisenoxydul, wenn die Zerstörung der Gerbsäure durch die Luft nicht vollendet worden.

c) Kohlensaures Natron oder Kali mischt sich fast ohne alle Färbung mit einer Lösung der Gallussäure, wenngleich das kohlensaure Alkali stark vorwaltet. Beim Stehen an der Luft indessen beginnt sehr bald eine intensiv und schön grüne Färbung auf der Oberfläche der Flüssigkeit, welche fortwährend zunimmt, bis die ganze Flüssigkeit zuletzt grünlichbraun und

endlich gelbbraun erscheint. Die gelbbraune Flüssigkeit wird durch Salzsäure nur bräunlichgelb gefärbt, und trübt sich auch nicht auf Zusatz von Chlornatrium oder salpetersaurem Kali. Da nun auch auf Zusatz von essigsaurem Natron und dann essigsaurem Eisenoxyd zu der angesäuerten Flüssigkeit keine Färbung statt findet, so folgt daraus, dass die Gallussäure vollständig in Ulminsäure, aber nicht in Huminsäure verwandelt worden. Die grünlichbraune Flüssigkeit hingegen giebt bei gleicher Behandlung mit essigsaurem Eisenoxyd eine schwärzlichbraune Trübung, zum Zeichen der noch nicht vollendeten Metamorphose der Gallussäure. — Gegen die Eichengerbsäure verhalten sich die beiden kohlensauren Alkalien ebenso, wie die ätzenden, nur wird hier die Gerbsäure nicht so leicht zerstört. Kohlensaures Kali giebt bei mittlerer Concentration einen copiösen, weissen Niederschlag mit der Gerbsäure, der von verdünnter Salzsäure klar aufgelöst wird. Im Ueberschuss des kohlensauren Kali ist er mit grünlichgelber Farbe auflöslich. Die Auflösung wird schmutziggrün beim Stehen und es setzt sich ein gelblichgrüner, krystallinischer Niederschlag ab. Ist der Ueberschuss von kohlensaurem Kali aber allzu gross, so entsteht kein grünes gerbsaures Kali, sondern die Flüssigkeit wird nur gelbbraun und verhält sich dann gerade so, wie die mit Aetzkali entstandene. Kohlensaures Natron bewirkt nur eben so schwierig, wie das ätzende, eine weisse Fällung. Bleibt die Flüssigkeit sauer, so hat sie eine gelbliche Farbe, und hinterlässt auf der Glastafel einen Fleck, der in der Mitte krystallinisch ist, am Rande aber nur Gerbsäure enthält. In einer Schale abgedampft, giebt sie denselben grünen Rückstand, wie die mit kaustischem Natron bereitete. Bei Anwendung von überschüssigem kohlensauren Natron nimmt sie eine gelbbraune Farbe an, und es bildet sich in der an der Luft gelblichgrün werdenden Flüssigkeit ein krystallinisch-körniger, grünlichgelber Niederschlag. Waltet das kohlensaure Natron stark vor, so wird eben so wenig ein Niederschlag gebildet, wie bei dem kohlensauren Kali, sondern es geht die Gerbsäure in Ulminsäure über. Sobald die Flüssigkeit noch gelbbraun geblieben ist, enthält sie noch eine Spur Gerbsäure.

d) Aetzammoniak bewirkt keine Farbenveränderung in der Lösung der Gallussäure, wenn letztere beständig vorwaltend bleibt. Nur nach langem Stehen färbt sich die Flüssigkeit schwarzbraun und es setzt sich ein braunes Pulver von Huminsäure ab. Ein Ueberschuss von Ammoniak aber färbt die Gallussäurelösung sogleich goldgelb, dann gelbroth und bald dunkelbraun. Nach Uebersättigung mit Salzsäure entsteht ein brauner flockiger Niederschlag, der entweder Huminsäure ist oder auch unlösliche Ulminsäure. Das saure gallussaure Ammoniak, welches beim Abdampfen seiner Lösung in kurzen Prismen krystallisirt und dann an der Luft unveränderlich ist,

wird repräsentirt durch die Formel H_6N_2, Aq + G + 2 aq. Die rohe Gallussäure scheint immer Ammoniak zu enthalten und würde demnach vielleicht als ein übersaures gallussaures Ammoniak gelten können. — Die Eichengerbsäure zeigt ein durchaus anderes Verhalten gegen ätzendes Ammoniak. Nicht ganz vollständig mit diesem Alkali gesättigt, entsteht eine schwach gelbliche Flüssigkeit, welche an der Luft zu einer grünltch- bis bräunlichgelben, durchsichtigen Masse ganz von der idiotypischen Gestaltung der Gerbsäure eintrocknet. Mit überschüssigem Ammoniak versetzt, färbt sich die mässig verdünnte Lösung der Gerbsäure sogleich gelb, dann gelbroth und beim Stehen dunkelgelbbraun, und aus derselben werden nun durch Salzsäure dunkelbraune, voluminöse Flocken von Huminsäure gefällt. Wird aber die noch gelbe Flüssigkeit sofort abgedampft, so hinterbleibt ein nur wenig verändertes gerbsaures Ammoniak. Erfolgte die Verdampfung eines Tropfens derselben auf einer Glastafel an der Luft, so hinterbleibt ein Fleck, der in der Mitte weiss und nur am Rande bräunlich gefärbt ist. Unter dem Mikroskope zeigen sich darin krystallinische Körner ohne bestimmte Form, am Rande des Flecks aber befindet sich eine amorphe Substanz, deren Gestaltung die der Gerbsäure ist.

c) Kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss angewendet, mischt sich mit einer Lösung der Gallussäure fast ohne alle Färbung. Beim Stehen an der Luft färbt sich aber die Flüssigkeit von der Oberfläche aus intensiv grün und sehr bald dunkelbraun, behält jedoch ihre Klarheit vollkommen bei. Die dunkelgrüne Färbung ist so ausgezeichnet, dass sie noch bei einer mehr als 5000fachen Verdünnung der Gallussäure deutlich wahrnehmbar ist. Die dunkelbraune und fast undurchsichtig gewordene Flüssigkeit giebt mit überschüssiger Salzsäure einen braunschwarzen, flockigen Niederschlag, nach dessen Absonderung die Flüssigkeit noch braun gefärbt erscheint, aber durch Holzkohle sogleich entfärbt wird, gerade wie dieses mit einer Lösung der Huminsäure der Fall ist. Da sie auch durch Essigsäure keine Fällung erleidet, aber wohl in angesäuertem Zustande mit essigsaurem Eisenoxyd einen braunen, flockigen Niederschlag giebt, so darf man voraussetzen, dass die Gallussäure, wenn sie mit überschüssigem ätzenden oder kohlensauren Ammoniak lange genug mit der Luft in Berührung bleibt, in wirkliche Torfhuminsäure verwandelt werde.

Das Verhalten der Eichengerbsäure gegen kohlensaures Ammoniak weicht von dem der Gallussäure gänzlich ab. Wird die Gerbsäure mit dem kohlensauren Ammoniak neutralisirt oder nur ganz schwach alkalisch gemacht, so bleibt die Lösung ganz klar und wird nur schwach gelblich. Beim Stehen an der Luft wird sie bräunlich, und allmälig fällt ein graues Pulver daraus nieder. Beim Abdampfen der noch gelblichen Flüssigkeit hinterbleibt

ein krystallinisch-körniger, zum Theil amorpher Rückstand. Wird hingegen ein Ueberschuss des kohlensauren Ammoniaks einer Gerbsäurelösung hinzugefügt, so entsteht jederzeit, obgleich langsam, ein copiöser, flockiger, ganz weisser oder beim Umrühren der Flüssigkeit auch wohl schwach gelblicher oder graulicher Niederschlag, während die Flüssigkeit ungefärbt bleibt. Selbst äusserst stark verdünnte Lösungen der Gerbsäure, welche von Hauseblasenlösung kaum noch oder gar nicht mehr afficirt werden, geben noch allmälig eine Trübung und später einen verhältnissmässig starken, flockigen Niederschlag, wenn sie mit einem guten Uebermaasse von kohlensaurem Ammoniak vermischt werden. Daher ist diese Reaction eine der wichtigsten für die Erkennung der Gerbsäure. Bringt man einen Tropfen der bei mässiger Concentration der Lösungen entstehenden breiartigen Flüssigkeit auf eine Glastafel zum Eintrocknen an die Luft, so hinterbleibt ein schwach bräunlicher Fleck, welcher aus Gruppen krystallinischer Körner und am Rande aus Gerbsäure in ihrer idiotyp-amorphen Gestalt besteht. Lässt man dieselbe in einer Schale bei mässiger Wärme eintrocknen, so hinterbleibt ein bräunlichgrauer krystallinischer Rückstand, der sich in glänzenden Schuppen von dem Porcellan leicht ablösen lässt. Er brauset nicht mit Salzsäure auf, und kann demnach nur gerbsaures Ammoniak, vielleicht neutrales sein.

Der weisse Niederschlag indessen ist zufolge einiger damit vorgenommenen Versuche, ein Doppelsalz von kohlensaurem und gerbs. Ammoniak. Lässt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage ruhig an der Luft stehen, so behält er seine Farbe, selbst mehre Tage lang und färbt sich nur oberflächlich bräunlich; die Flüssigkeit aber nimmt dabei von der Oberfläche her eine geringe, braune Farbe an, die aber beim Schütteln der Flüssigkeit, besonders wenn sie nicht stark verdünnt war, zunimmt. Wenn man der Gerbsäure zuvor ein wenig Gallussäure hinzugefügt hatte, so stellt sich die braune Färbung der Flüssigkeit schneller und stärker ein. Eine grüne Färbung erfolgt aber nur dann, wenn die Menge der hinzugefügten Gallussäure nicht mehr ganz gering und die Flüssigkeit sehr verdünnt ist.

10. Von den Säuren wird die Gallussäure nicht gefällt, aber wohl von den concentrirten Mineralsäuren so verändert, wie oben angeführt worden ist. — Die Eichengerbsäure hingegen verbindet sich gleich einer Salzbasis mit den stärkeren Säuren. Dieses Umstandes wegen können nicht allein die an schwache Säuren gebundenen stärkeren Salzbasen, sondern auch die an starke Säuren gebundenen schwächeren Salzbasen durch die Gerbsäure gefällt werden. Die Doppelsäuren der Gerbsäure sind aber in Wasser löslich, und werden oftmals nur beim Vorwalten der andern Säure unlöslich.

In einer concentrirten oder auch nur mässig verdünnten wässrigen Lösung der Gerbsäure wird durch concentrirte Salzsäure, ein weisser, feinflockiger Niederschlag hervorgebracht, der auf Zusatz von Wasser sehr leicht wieder verschwindet. Ebenso bewirkt concentrirte Schwefelsäure einen weissen grossflockigen, voluminösen, erst in ziemlich vielem Wasser wieder löslichen Niederschlag von schwefelsaurer Gerbsäure. Phosphorsäure hingegen bewirkt nur eine Fällung bei starker Concentration. Ebenso Salpetersäure, die jedoch zugleich die Gerbsäure angreift und theilweise zersetzt. Von den organischen Säuren sind es nur Oxalsäure und Weinsäure, deren sehr concentrirte Lösungen die Gerbsäure ebenfalls als Doppelsäure niederschlagen.

11. Einer der wichtigsten Unterschiede zwischen Gallussäure und Eichengerbsäure beruht bekanntlich auf der Fällbarkeit der letztern durch Leimlösung, die sie aber mit der Huminsäure theilt. Die durch kurzes Kochen der zerschnittenen Hausenblase mit etwa 40 Th. Wasser frisch bereitete, klar filtrirte Lösung ist die geeignetste und beste Glutinlösung.

Diese Hausenblaselösung giebt selbst mit einer sehr stark verdünnten wässrigen oder mit Wasser verdünnten weingeistigen Lösung der Eichengerbsäure einen mehr oder weniger copiösen, ganz weissen, flockigen Niederschlag von gerbsaurem Glutin. Dieser flockige Niederschlag wird fadenartig, zähe und klebend, und stellt dann die sogenannte Ledersubstanz dar, wenn die Lösung der Gerbsäure nicht sehr stark verdünnt war und die Hausenblaselösung im Uebermaass hinzugefügt wurde, wobei dann die Flüssigkeit opalisirend bleibt, aber klar filtrirt werden kann. Wendet man die zweite Abkochung der Hausenblase an, so wird der Niederschlag weniger klebend und lässt sich nicht in Fäden ziehen. Auch bleibt diese Flüssigkeit weiss und trübe und erscheint auch nach der Filtration stark opalisirend. Beide Flüssigkeiten reagiren stets schwach sauer, auch wenn man ein grosses Uebermaass der an sich neutral reagirenden Glutinlösung hinzugefügt hat. Der Grund davon muss in der kleinen Menge des aufgelöst bleibenden gerbsauren Glutins gesucht werden, welches sich an dem ziemlich starken, flockigen, blauschwarzen Niederschlag zu erkennen giebt, der durch essigsaures Eisenoxyd sowohl in der abfiltrirten klaren, als auch opalisirenden Flüssigkeit hervorgebracht wird. Wenn man aber der mit überschüssiger Hausenblaselösung vermischten Flüssigkeit Chlornatrium hinzufügt, so hört die saure Reaction vollständig auf, und auch die vorher opalisirend durchlaufende Flüssigkeit läuft jetzt ganz wasserhell durchs Filtrum. Essigsaures Eisenoxyd verursacht alsdann in derselben eine kaum merkliche blaue Färbung, die durch ein Uebermaass des Reagens verschwindet, worauf sich späterhin nur braune Flocken absetzen, als Zeichen von dem Vorhandensein einer Spur von Gallussäure in der gewöhnlichen Gerbsäure. Wenig wahr-

scheinlich, obgleich möglich ist es, dass eine sehr kleine Menge von unausgefällt gebliebener Gerbsäure jene schwache Reaction des Eisensalzes bewirke. Die Abscheidung des gerbsauren Glutins wird auch durch Salmiak, doch weniger vollkommen bewirkt.

Das gefällte gerbsaure Glutin löst sich weder bei einem Uebermaasse des Leims, noch der Gerbsäure kaum ein wenig in Wasser auf. Von Ammoniak hingegen wird dasselbe leicht und zwar mit rother Färbung der Flüssigkeit aufgelöst. Der flockige Niederschlag, so wie auch das in Suspension beharrende gerbsaure Glutin lösen sich, wenn die Gerbsäure nicht mehr im Ueberschuss vorhanden ist, leicht und völlig klar in Essigsäure, weniger leicht in verdünnter Salzsäure auf. Desgleichen sind sie in hinzugefügtem Weingeist löslich. Der compacte Niederschlag aber wird von allen drei Auflösungsmitteln nur wenig, und die fadenziehende, klebrige Ledersubstanz von der Essigsäure nur sehr wenig aufgelöst, von der Salzsäure nicht angegriffen und von Weingeist nur in eine durchscheinende terpentinartige Masse verwandelt. Aus den sauren Auflösungen wird das gerbsaure Glutin durch Ammoniak wieder gefällt, von einem Uebermaasse desselben aber nicht vollständig wieder aufgenommen, offenbar nur desshalb nicht, weil Ammoniaksalze in der Flüssigkeit entstehen, die, wie oben vom Salmiak angeführt wurde, die Abscheidung des gerbsauren Glutins vervollständigen. Die essigsaure und weingeistige Lösung des gerbsauren Glutins geben mit essigsaurem Eisenoxyd copiöse, flockige, blauschwarze Niederschläge; die salzsaure Lösung aber giebt weder für sich, noch nach Zusatz von essigsaurem Natron eine Reaction mit diesem Eisensalze.

Die neutralen gerbsauren Alkalien geben mit Leimlösung nur dann einen Niederschlag, wenn durch Zusatz von ein wenig verdünnter Salzsäure die Gerbsäure frei gemacht worden ist. Durch Essigsäure wird der Niederschlag ebenfalls erregt; von einem starken Ueberschuss derselben aber fast ganz wieder zum Verschwinden gebracht.

12. Die filtrirte verdünnte Eiweisslösung verhält sich gegen die beiden organischen Säuren in ganz ähnlicher Weise verschieden. Sie giebt mit Gallussäure keine Fällung oder Trübung, mit Eichengerbsäure dagegen einen weissen, flockigen Niederschlag und bei starker Verdünnung der Lösung noch eine Trübung. Das gefällte gerbsaure Albumin löst sich aber sehr leicht in einem Ueberschusse des Eiweisses, so wie auch in Essigsäure auf. — Auch manche der unlöslichen Verbindungen, welche Pflanzeneiweiss und andere stickstoffhaltige indifferente Stoffe des Pflanzen- und Thierreichs mit der Gerbsäure bilden, sind in Essigsäure auflöslich. — Ausgezeichnet sind auch die Niederschläge der Gerbsäure mit allen neutralen, zum Theil auch sauren Salzen der Alkaloide, die sich nicht allein in Weingeist, son-

dern auch in Säuren, häufig schon in sehr geringen Mengen derselben völlig auflösen. Bei Benutzung der Gerbsäure als Prüfungsmittel für die Alkaloide ist daher stets auf die Neutralität der Alkaloidsalze zu achten, um nicht in Irrthum zu verfallen. Hierauf reducirt sich auch die frühere unrichtige Vorstellung von der Nichtfällbarkeit des Morphium durch Gerbsäure. Gewöhnliches schwefelsaures Chinin trübt noch die sehr stark verdünnte Lösung der Gerbsäure und giebt mit einer mässig verdünnten Lösung einen weissen, flockigen Niederschlag. Essigsäure hebt die Trübung sogleich wieder auf und bringt den Niederschlag wieder in Auflösung. Da die Gallussäure die Trübung weder wieder aufhebt, noch ihre Entstehung verhindert, so kann man mittelst des schwefelsauren Chinins noch sehr kleine Mengen von Gerbsäure in der Gallussäure entdecken. Dabei muss aber bemerkt werden, dass das schwefelsaure Chinin auch mit der Huminsäure einen hellbräunlichen, flockigen Niederschlag giebt, und eben so die durch langes Stehen gelb gewordene Lösung der Gallussäure in geringem Grade trübt. (*Arch. der Pharm. XXVII. p.* 257—275. und *XXVIII. p.* 35—55.)

Huenefeld über Blut, Speichel, Magensaft u. s. w.

Der Verf. hat in seiner neuesten Schrift eine grosse Menge von Versuchen über das Blut und andere thierische Flüssigkeiten, die vorzugsweise sich auf die Details von Reactionserscheinungen erstrecken und darin allerdings Viel ganz neue Beobachtungen darbieten. Wir wissen sie nicht besser zusammenzufassen als in dem Auszuge, welchen Valentin in seinem Repertorium davon giebt.

Blut. In Capillarröhrchen und vorzüglich zwischen an den Rändern versiegelten Spiegelglasplatten eingeschlossenes Blut wird längere Zeit (selbst 10—12 Wochen) vor der Gerinnung geschützt. Die Ursache der Bildung einer Speckhaut sucht der Verf. ebenfalls in dem schnelleren Sinken der Blutkörperchen und der langsameren Gerinnung des nicht faserstoffarmen Blutes. Zusatz von $\frac{1}{10}$ Milch erzeugte auch eine künstliche Kruste. Von wesentlichem Einflusse darauf ist auch ein grösserer Fettgehalt, oder von Natronalbuminat. Die Reagenzprüfungen wurden so vorgenommen, dass man frisches Blut mit der Reagenzlösung vermischt zwischen eingesiegelte Glasplatten brachte und später untersuchte. 1) Im Körper von Blutegeln zeigt sich das Blut nach 10 Stunden etwas bläulichroth, zäher und schleimiger, nur in einem geringen Theile geronnen. Die Blutkörperchen waren etwas ausgezackt. Diese Beschaffenheit war nach vier Wochen fast noch vorhanden. Nach 10 Wochen konnten keine Blutkörperchen mehr erkannt werden.

Das mit Schleim vermischte Blut erschien faserstofflos und arm an Eiweiss. 2) Speichel färbt das Blut etwas röther, wirkt aber sonst nicht ein. 3) Schwach sauer reagirende Sputa von Phthisikern, merklich sauer reagirender Eiter reiner Schnittwunden oder eines Abscesses verhielten sich ähnlich. Nur schienen sich die Blutkörperchen etwas früher, als sonst aufzulösen. 4) Magensaft eines Hundes macht es gerinnen und nach einigem Stehen etwas bräunlich. Eine geringe Menge Magensaft röthet es etwas mehr. 5) Der kalte, wässrige, sauer reagirende Auszug aus Kaninchen- und Kalbfleisch, verdampft und getrocknet, färbt es zinnoberroth und beschleunigt die Senkung der Körperchen und des Blutrothes. 6) Die durch Verdampfung concentrirten saueren Molken färben es etwas bräunlich. 7) Pancreasflüssigkeit einer Kuh verhielt sich wie Speichel. 8) Nach Eichhorn wird es durch eine geringe Menge von Kuhpockenlymphe hellroth gefärbt. 9) Das sauer reagirende Trippercontagium färbt es hellroth. 10) Der in der Achselhöhle gesammelte und dann eingetrocknete Schweiss machte es höher roth, allmählig klarer und löste später die Blutkörperchen auf. 11) Fauliges Blut oder Serum verändert gesundes Blut in den ersten Stunden nicht. 12) Das Gleiche findet bei der Vermischung von Säugethierblut mit Vogelblut und Froschblut, oder 13) bei der mit Chylus, oder 14) mit Eidotter Statt. 15) Verdampfter Harn macht die Körperchen nach 12—24 Stunden schwinden. Auch frischer Harn wirkt verändernd ein. 16) Galle macht das Blut klar und löst die Körperchen fast augenblicklich auf. Fischgalle äussert diese Wirkung langsamer; Schweinegalle nur sehr schwach. Eben so die Galle eines an *Diabetes mellitus* verstorbenen Menschen. Galle eines Neugebornen, die eines ausgetragenen Kuhfötus und Meconium haben diese Wirkung nicht. 17) Kleesäure macht die Blutkörperchen des Menschen und des Frosches heller, lässt sie zuerst etwas anschwellen und löst sie dann bis auf die Kerne auf. Saures kleesaures Kali wirkt ähnlich, nur langsamer. 18) Essigsäure greift im ganz concentrirten Zustande auch die Kerne an. 19) Bernsteinsäure färbt das Blut etwas bräunlich und contrahirt sie, ohne sie aufzulösen. 20) Citronensäure färbt auch Menschenblut bräunlich und löst die Körperchen nach längerer Zeit merklich auf. 21) Benzoësäure verändert die menschlichen Blutkörperchen nicht. 22) Weinsteinsäure und saueres weinsteinsaueres Kali zog die Blutkörperchen des Schweines etwas zusammen und färbt sonst das Blut etwas bräunlich. 23) Aepfelsäure bräunt und scheint die Blutkörperchen anzugreifen. 24) Milchsäure bräunt langsamer, als Wein- und Kleesäure, verdickt das Blut etwas, ohne es zu coaguliren, und verhält sich sonst wie verdünnte Essigsäure. Zugleich scheinen sich die Blutkörperchen des Menschen und des Frosches aufrecht zu stellen, in der Mitte sich einzuziehen, an ihrem Rande sich etwas umzulegen und tellerar-

tig zu werden. 25) Gerbsäure färbt das Schweineblut im ersten Augenblicke heller roth, dann aber bräunlich, macht seine Körperchen zusammenfliessen oder lässt sie zu Gerinnselhaufen zusammentreten. 26) Harnsäure verändert weder die Farbe noch die Körperchen des Schweineblutes. 27) Blausäuredunst erhöht etwas die Farbe des Schweineblutes, lässt aber die Blutkörperchen unverändert, während verdünnte Blausäure wohl nur durch ihr Wasser solche Veränderungen erzeugt. Cyangas und Blausäuredunst erhielten Blut $1\frac{1}{2}$ Jahre frisch und unverändert. Nach Blausäurevergiftung eines Kaninchens erschien in dem Blute keine Umänderung. 28) Schwefelblausäure bräunt etwas das Menschenblut, lässt die Blutkörperchen verschwinden und kleine punktförmige Körnchen erscheinen. 29) Morphin verdunkelt etwas das Schweineblut, ohne die Blutkörperchen zu verändern. Neutrales essigsaueres Morphin verhält sich indifferent. 30) Veratrin erzeugt mit Menschenblut keine Veränderung. 31) Strychnin löst die Blutkörperchen des Schweines merklich auf, wenn es nicht frei von Alkali ist, verhält sich dagegen im ganz reinen Zustande indifferent. 32) Durch schwefelsaueres Chinin werden die Körperchen des Menschenblutes eckig. Das Blut bräunt sich schwach. 33) Coniin verwandelt das Menschenblut zu einer schmutzig röthlichgelben, schmierigen Masse, welche wie geflossenes Wachs unter dem Mikroskope aussah. Blutkörperchen waren nicht mehr kenntlich. Bei Coniinvergiftung eines Kaninchens und eines Hundes erschien nicht die geringste Veränderung in den Körperchen des Blutes. Salzsaueres Coniin erhielt Menschenblut viele Wochen unverändert. 34) Gummi und 35) Zucker zu Menschenblut gesetzt erhielt die Farbe und die Körperchen desselben. 37) Milchzucker schien die Blutkörperchen aufzulösen. 37) Manit löste am dritten Tage das Körperchen auf. 38) Zwiebelsaft schien sie aufzulösen. 39) Desgleichen concentrirtes Asafötidawasser. 40) *Aqua aromatica* wirkte nur durch sein Wasser. 41) Weingeist machte die Körperchen bis auf Kerne u. Häutchenreste verschwinden. 42) Aether färbt Schweineblut scharlachbraun und wirkt auf die Körperchen, wie Alkohol. 43) Essigäther und 44) Terpentinöl machen das Blut schmutzig gelb und zerstören, wie es scheint, die Körperchen gänzlich. [Nach Simon schwinden durch Schütteln mit Provenceröl die Blutkörperchen des Ochsen früher oder später.] 45) Kreosot verändert die Farbe wenig und verkleinert die Körperchen. 46) Bittermandelöl löst die letzteren schon bei Zusatz in *minimo* und bräunt überdiess das Blut bei Zusatz in *maximo*. 47) Kampher verändert Menschen- und Froschblut nicht. 48) Anemonin bräunt und coagulirt, verändert aber die Menschenblutkörperchen nicht. 49) Harnstoff löst die Schale der Körperchen des Blutes des Menschen und des Schweines auf, ohne die Blutfarbe zu verändern. 50) Cantharidin verhält sich gegen Schweineblut indifferent. 51) Eben so Opium. 52) Kohlensäure verdunkelt die

Blutfarbe, ohne auf die Körperchen zu wirken. 53) Boraxsäure bräunt das Schweineblut und verkleinert die Körperchen etwas. 54) Selensäure und Menschenblut und 55) verdünnte Schwefelsäure und Menschenblut werden braun und schmierig. Aehnlich wirkt 56) saueres schwefelsaueres Kali. 57) Phosphorsäure löst die Körperchen des Froschblutes bis auf einen Rest der Schale und den Kern oder den letzteren allein auf. Aehnlich wirkt 58) Arseniksäure. 59) Arsenige Säure biegt die Hülle der Froschblutkörperchen ein. Durch Zusatz von concentrirtem Kochsalzwasser erhalten sie aber ihre normale Grösse wieder. Nach Vergiftung eines Frosches und eines Kaninchens erschienen die Blutkörperchen unverändert.

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Verbesserung der GAROT'schen Gallertkapseln. VÉE giebt an, dass man den bei Anwendung der Gallertkapseln zu Dispensirung von Balsamen sehr fühlbaren Uebelstand der Contraction beim Trocknen dadurch beseitigen könne, dass man der Gallerte Gummi und Zucker zusetze. Anstatt der Gallertlösung von GAROT soll man daher eine Auflösung von 1 Th. *Gelatina* und 7 Th. *Pasta jujubarum ph. Gall.* anwenden, welche einen schnell trocknenden, sich wenig zusammenziehenden, wohlschmeckenden Ueberzug giebt. Die *Pasta jujubarum* wird nach der *ph. gall.* also bereitet: *Jujub. libr.*; *coque c. aquae libr.* x, *et cola; g. senegal. libr.* vj *s. i. aq. libr.* xx *et cola: colaturas misce, solve sacch. pur. libr.* v, *liquorem, antea clarif. per album ov. No. V, evapor. ad libr. X, cola, redige ad consist. syrupi, adde tinct. cort. citri* ℥j, *denique evapora ad consistentiam extracti mollis etc.* (*Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 585.)

PÜCHE's Formeln zu Anwendung der Cubeben: *Extractum aquosum liquidum:* Man knete Cubebenpulver mit seinem $1\frac{1}{2}$ f. Gewichte kochenden Wassers zu einem Brei an, presse aus, wiederhole diese Behandlung, bis die erhaltene Flüss. den angewendeten Cubeben an Gewicht gleich ist, setze dann $\frac{1}{8}$ rectif. Weingeist zu und bewahre die Flüss. auf. *Extractum alcoholicum liquidum:* Nichts als eine mit Alkohol von 22° im Verdrängungsapparate bereitete Cubebentinctur, deren Gewicht wieder dem der angewendeten Cubeben gleich ist. Durch Mischung gleicher Theile von gewöhnl. Syrup und dieser Tinctur und vorsichtiges Abdampfen des Gemisches auf die Hälfte, entsteht der *Sirop d'extrait alcoolique de cubebes. Boli cubebarum* werden entweder aus reinem Cubebenpulver, oder aus gleichen Theilen Cubeben, Copaivabalsam und *Terebinth. cocta* zum Gewicht von 1 Gran hergestellt und mit GAROT-VÉE'schen Kapseln überzogen. (*Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 586.)

Arsenik in Eisenpräparaten. ORFILA hat nachgewiesen, dass das Eisenoxydhydrat, der Colcothar, das kohlens. Eisenoxydul, wie sie in den Officinen vorkommen, fast stets Spuren von Arsenik zu erkennen geben, wenn

man sie mit Schwefelsäure kocht und nach MARSH prüft. Eisenvitriol und Eisenoxydhydrat, welches man nur mit dest. kalihaltigem Wasser behandelte, zeigten nichts davon. (*Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 711.)

Falsche Arsenikflecken auf Glas. LOUYET macht darauf aufmerksam, dass manches Glas (er wendete Medicinglasscherben an) in der Löthrohr- (wahrscheinlich Reductions-) oder Wasserstoff-Flamme Flecken bekommt, die den Arsenikflecken sehr ähnlich, aber durch Behandlung mit Salpeters. und Prüfung mit Silberlösung leicht davon zu unterscheiden sind. (*Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 712.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

überzeugen können, was er schon besitzt und was ihm noch zu wünschen übrig bleibt. Mit Recht kann somit das Buch jedem empfohlen werden, der sich mit Pflanzenkunde abgiebt; namentlich sollten Pharmazeuten auf ihren botanischen Exkursionen es nie zu Hause lassen &c."

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

15. Januar 1842. №. 3.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Huenefeld über Blut, Speichel, Magensaft u. s. w.

(Schluss.)

60) Verdünnte Salzsäure löst im Froschblute die Körperchen bis auf Kerne und häutige Reste auf. 61) Aehnliches zeigt verdünnte Salpetersäure. 62) Spiessglanz und spiessglanzige Säure schienen die Schweineblutkörperchen etwas zusammenzuziehen. 63) Ammoniak löst die Körperchen vollständig. 64) Eben so kaustisches Kali und Natron. 65) Kalk verkleinert die Kerne und lässt um sie einen schwachen Hüllenrest. 66) Baryt wirkt ähnlich, doch schneller, und macht das Blut noch stärker bräunlichgrün. 67) Kohlensaures Ammoniak, 68) einfach kohlensaures Kali und Natron, so wie Natronbicarbonat lösen die Blutkörperchen sehr langsam (binnen 6 bis 8 Tagen) auf. 69) Medicinische Seife hat am dritten Tage einen Theil der Körperchen des Menschenblutes gelöst. 70) Aehnlich auf diese wirkt Hydrothionkali. 71) In kohlensaurem Talk erhalten sich die Körperchen des Schweineblutes. 72) Durch Borax werden sie theilweise zerstört. 73) Durch essigsaures Ammoniak werden die des Menschenblutes binnen 1—2 Tagen gelöst. 74) Ameisensaures Ammoniak löst die Körperchen des Froschblutes bis auf die Kerne auf. 75) Aehnlich, nur langsamer wirkt möglichst neutral dargestelltes milchsaures Ammoniak. 76) Bernsteinsaures Ammoniak greift die menschlichen Blutkörperchen später etwas an. 77) Diese werden durch Salmiak nach längerer Zeit gelöst. Aehnliches zeigte sich bald frü-

her, bald später im Froschblute. 78) Phosphorsaures Ammoniak wirkte wie milchsaures. 79) Cyansaures Ammoniak färbt das Menschenblut granatroth und löst die Körperchen nach einigen Stunden. 80) Salpetersaures Ammoniak röthet von allen Salzen, welche diese Eigenschaft haben, Menschen-, Schweine- und Hammelblut am meisten, während die Körperchen bald verschwinden und das Blutroth niedergeschlagen wird. 81) *Tartarus ammoniatus* löst den grössten Theil der Körperchen auf. 82) Essigsaures Natron und Kali erzeugt sogleich keine Veränderung. 83) Cyansaures Kali löste die Körperchen des Menschen- gänzlich und Schweineblut bis auf die sich dicht zusammengruppirenden Kerne und Kerntheile auf. 84) *Tartarus natronatus* verhält sich gegen Menschenblut indifferent. 85) *Tartarus boraxatus* löst die Körperchen allmählig auf. 86) Weinsaures Kali lässt sie unverändert. 87) Eben so schwefelsaures Kali, welches den Kuchen stark röthet. 88) Aehnlich verhält sich schwefelsaures Natron. 89) Auch phosphorsaures Natron greift die Körperchen nicht an. 90) Kochsalz löst die des Schweineblutes nach 4—8tägiger Einwirkung gänzlich auf. 91) Bromkalium löst die des Menschenblutes und hinterlässt im Froschblute die Kerne, welche etwas aufschwellen. 92) Jodkalium röthet das Menschenblut und macht die Körperchen zackig. 93) Schwefelsaurer Talk verändert augenblicklich die Blutkörperchen nicht. 94) Kaliumeisencyanür erzeugt im Menschenblute einen hochrothen Absatz und macht die Körperchen buchtig. 95) Schwefelcyankalium macht die Körperchen sogleich kraus. 96) Salpetersaures Kali und salpetersaures Natron verhielten sich gegen Schweineblut indifferent. 97) Salpetersaures Strontian schien die Körperchen des Schweineblutes etwas zu verkleinern. 98) Chlorstrontium machte im Schweineblut zwischen dem Gerinnsel die Körperchen verscwinden: 99) Chlorbaryum lässt die Körperchen bis auf die Kerne verschwinden. 100) Chlorcalcium wirkt auf Menschenblut ähnlich. 101) Chlorsaures Kali macht das Blut später bräunlichgelb. Im Froschblute war ein Theil der Körperchen unverändert, ein Theil zusammengezogen. Im Menschenblute blieben die Körperchen unverändert. 102) Chromsaures Kali lässt das Menschenblut sofort coaguliren, ohne die Körperchen zu verändern. 103) Alaun verkleinerte die Blutkörperchen des Schweines. 104) Brechweinstein verhielt sich gegen Menschenblut indifferent. 105) Salpetersaures Silberoxyd färbt Schweineblut bräunlich. 106) Essigsaures Blei wirkt ähnlich und löst die Körperchen bis auf Kernparthieen auf. 107) Milchsaures Eisenoxydul macht die Körperchen etwas uneben. Aehnlich wirken 108—115) Eisensalmiak, essigsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaurer Zink, salpetersaures Quecksilberoxydul, essigsaures Quecksilber, Sublimat und Calomel. 116) Phosphor bräunt das Schweineblut und löst in seiner Nähe die Körperchen auf. 117)

Jod löst in ihm die Körperchen bis auf die Kerne auf. 118) Chlor löste die meisten Körperchen bis auf die Kerne auf. 119) Cyanogen liess diese die ersten 3 Tage unverändert und machte sie später verschwinden. 120) Jodkohlenstoff verändert sie nicht. 121) Schwefelkohlenstoff machte sie allmählig verschwinden. — Bei seinen Ansichten über die Blutkörperchen hat der Verf. eine besondere Geneigtheit, die letzteren mit dem Eie in Vergleich zu stellen. Innerhalb der äusseren Haut der Hülle zeigte sich bei Froschblutkörperchen, vorzüglich nach Anwendung von kohlensaurem Ammoniak, eine innere gekräuselte Hülle. Als Bestandtheile der Kerne sieht der Verf. vorzüglich mit Eiweiss verbundenes Fett an, vorzüglich weil die durch Phosphorsäure isolirten Kerne durch Aether und Terpentinöl bis auf Häutchenreste aufgelöst werden. Die zwischen Kern und Schale befindlichen Kernchen enthalten wahrscheinlich das Blutroth, welches Eisen als seinen sehr wesentlichen Bestandtheil besitzt und es als Fixirungsmittel der durch Sauerstoffeinnahme erzeugten höheren Röthung hat. Es ist auch nach dem Verf. im oxydirten Zustande, wahrscheinlich als Eisenoxydoxydulsalz enthalten. Einzelne Versuche führen den Verf. zu der Meinung, dass wahrscheinlich die Bildung des Blutrothes ausser seinen Verhältnissen zu Eisen und Sauerstoff mit dem Fette in Beziehung stehe. Was nun den Eiweiss- und den Faserstoff betrifft, so fand der Verf. den letzteren, wenn er aus einer alkalischen Auflösung niedergeschlagen war, gegen Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls indifferent. Eben so fand er auch bisweilen ein Hühnereiweiss, welches nach längerer Erhitzung mit Aether bei 35—40° R. nicht coagulirte, sich nicht ganz in Wasser löste und sich nach allen seinen Eigenschaften wie fetthaltiger Faserstoff verhielt. Das Serum von Entzündungsblut coagulirte oft durch Aether. Dasselbe geschah auch meist mit Hammelblut. Indem nun der Verf. die sehr nahe Beziehung von Eiweiss und Faserstoff anerkennt und das Blutroth als den den Faserstoff bildenden und das Albumen gestaltlich disponirenden Stoff ansehen will, vermuthet er, dass Colla und Chondrin, welche sehr nahe verwandt sind, sich durch Oxygenirung aus Eiweiss und Faserstoff bilden und durch Desoxygenation, vielleicht durch Vermittlung der Galle, in Eiweiss wieder übergehen können. Bei genauen Reactionsprüfungen fand der Verf. alles Blut von Menschen und Thieren, selbst Fröschen und Regenwürmern, mehr oder minder alkalisch. Das Natron des Blutes betrachtet er auch als Natron-Albuminat und nicht als kohlensaures. Denn nach Behandlung des Serum mit Aether, Verjagen desselben, Vermischen der Flüssigkeit mit Milchsäure und Erhitzen desselben, entwickelt sich keine eine Trübung des Kalkwassers erzeugende Kohlensäuremenge. Eben so sieht er den Salmiak als künstlich durch die Wechselwirkung von phosphorsaurem Ammoniak und Kochsalz gebildet an. Milchsaure Salze schei-

nen vorzüglich von pflanzlichen Stoffen zu kommen, da die Säfte der Raubthiere sehr arm an milchsauren Salzen sind. Ihr Harn enthält dafür gebildetes Ammoniak-Carbonat und sehr viel Harnstoff. Ein Theil des Eisenoxydules besteht als phosphorsaures. Essigsaure Salze konnte der Verf. im Blute nicht auffinden.

Den Speichelstoff, als den charakteristischen Stoff des Speichels, fand der Verf. ausser in dieser Flüssigkeit und den schon bekannten anderen Flüssigkeiten des thierischen Körpers in einer krankhaften Dünndarmflüssigkeit und einem die Harnleiter krankhaft ausdehnenden Fluidum eines Pferdes. Auch diabetische Urine zeigten bei geringem Zucker- und Harnstoffgehalt merkliche Mengen von Speichelstoff. Als eigene Reaction des letzteren fand der Verf., dass er mit Kaliumeisencyanid und mit Eisenchlorid etwas erhitzt, diese Salze reducirt. Was die Reactionen des Speichels selbst betrifft, so bemerkte er, das der der Säuglinge Lackmus nicht röthet, dass der von Kindern und Erwachsenen fast immer, nur nicht die erste Zeit nach dem Essen, geröthetes Lackmus bläut, und dass der von denselben Individuen zu gleicher Zeit bisweilen blaues Lackmuspapier röthet. Während des Essens ist nur eine alkalische Reaction wahrzunehmen. Sehr robuste Menschen haben ihn beständig alkalisch. Die Röthung des Speichels durch Eisenchlorid leitet auch der Verf. von einem Gehalte des ersteren an Schwefelblausäure her. Uebrigens verhält sich auch in dieser Beziehung der Speichel verschiedener Individuen verschieden und der von Säuglingen indifferent. Er und vorzüglich der in ihm enthaltene Speichelstoff löst ungefähr in der Temperatur des Blutes fein zertheilten Faserstoff in bedeutender Menge auf. Eben so bestätigt der Verf. seine Fähigkeit, gekochte Stärke in Zucker zu verwandeln.

Die freie Säure des Magensaftes hält der Verf. für keine Salzsäure, sondern Milchsäure. Die lösende Kraft, welche der Salmiak für den Faserstoff hat, findet Statt, wenn die Salzlösung nicht zu concentrirt ist und in einer Temperatur von 30°—40° einwirkt. Er, wie fein zertheiltes Fleisch, werden von Milchsäure allein nur wenig aufgelöst. Die Lösung erfolgt aber rasch in einer Temperatur von 25°—30°, wenn ein thierischer Schleim, vorzüglich Speichel, hinzugefügt wird. Aehnlich, nur schwächer als Milchsäure, verhält sich der aus rohem Kalb- oder Kaninchenfleisch evaporirte säuerliche Saft.

Der Pancreassaft verhält sich in seinen Reactionen eben so äquivoc, als der Speichel, und giebt mit Säure destillirt in dem Destillat Reaction von Essigsäure.

In Betreff der Galle bestätigte der Verf. allgemeiner bei den drei höheren Wirbelthierklassen die von Demarçay gemachte Entdeckung, dass sie

eine Seife von choleinsaurem Natron sei. Nach des Verfs. Versuchen löst Picromel Faserstoff, Käsestoff, Fleisch, Lebersubstanz, Käse und z. Th. thierisches und pflanzliches Eiweiss, nicht aber die Epithelialblättchen des Speichels, die Chyluskörperchen, mehr oder minder rasch auf. (*VALENTIN's Repert. f. Anat. u. Physiol.* 1841. *p.* 287—293.)

ANDRAL und GAVARRET über das Blut in Krankheiten.

Von dieser äusserst ausführlichen, sechs Bogen starken Abhandlung, die in den *Ann. de Ch. et de Phys. LXXV.* 1840. *Nov. p.* 225—322 enthalten ist, wird ebenfalls eine nur die allgemeinen Resultate nach VALENTIN's Repertorium gebende allgemeine Uebersicht ausreichen; da bei der im Ganzen sehr oberflächlichen Untersuchungsmethode die Specialitäten keinen sehr grossen Werth haben können und die Feststellung der mitgetheilten Hauptresultate das einzig Wichtige bleibt.

Die Verf. haben eine grosse Reihe von Untersuchungen über die Verhältnisse des Faserstoffes, der Kügelchen, der festen Stoffe des Serum und des Wassers des Blutes in verschiedenen Krankheiten angestellt. Als Faserstoff berechnen die Vff. die festen Gerinnsel, welche sich bei dem Schlagen des Blutes einstellen. Ihre Untersuchungen umfassen 360 Aderlässe, welche an 200 Kranken angestellt worden sind. Sie theilten jede Blutquantität in zwei Theile, von denen der eine geschlagen wurde, um den Faserstoff zu bestimmen, während man den andern von selbst gerinnen liess, um die Quantität des Blutkuchens (d. h. des Faserstoffes und der Blutkörperchen) zu haben und so bei der Bekanntheit der Faserstoffmonge die der Blutkörperchen zu erhalten. Von den festen Bestandtheilen des Serum wurden dann durch Veraschung die unorganischen und mittelbar die organischen Stoffe quantitativ bestimmt. Die so bei verschiedenen Krankheiten eintretenden Schwankungen betrugen für den Faserstoff 1,05 bis 0,09 p. c., für die Blutkörperchen 18,5 bis 2,1 p. c., für die festen Bestandtheile des Serum 11,4 bis 5,7 p. c., für das Wasser 91,5 bis 72,5 p. c. und für die unorganischen Stoffe des Serum 0,8 bis 0,5. Vermehrung des Faserstoffes findet sich bei allen Entzündungen und bei Tuberkeln, Krebs u. dgl. in gewissen Stadien; grösstentheils Verminderung, nie aber Vermehrung desselben in Fiebern und Pyrexieen, Congestionen und Blutergiessungen im Gehirn (so dass die grössere Flüssigkeit des Blutes hier die Blutaustretungen begünstigte). Verminderung der Blutkörperchen zeigt sich bei der Chlorose und solche des Eiweisses in der BRIGHT'schen Krankheit.

Blutverlust und schmale Kost vermindern vorzugsweise die Menge der Blutkörperchen, während die Faserstoffquantität im Allgemeinnn dieselbe bleibt oder ein wenig nach oben oder nach unten schwankt. Als Mittel betrachten die Verfasser die von Lecanu angegebenen Zahlen.

1) Krankheiten mit Vermehrung des Faserstoffes. — 1) Gelenkrheumatismus. Bei 14 Kranken mit acutem Gelenkrheumatismus war die Faserstoffmenge constant vermehrt, so lange heftige Schmerzen und Fieber existirten und im geringeren Grade, sobald dieses nicht der Fall war. Steigerten sich die Schmerzen von Neuem, so steigerte sich auch wieder die Faserstoffmenge. Das Maximum betrug 1,02 p. c.; das Minimum 0,41 p. c.; das Mittel 0,7 — 0,8 p. c. In der Reconvalescenz erhält sich bisweilen noch eine etwas höhere Zahl des Faserstoffs, als gewöhnlich. Die Blutkügelchen erheben sich nie über die Mittelzahl, sinken aber bisweilen tiefer und folgen nicht den Oscillationen der Krankheit (und des Faserstoffes), sondern der Menge und Häufigkeit der Aderlässe. Die festen Stoffe des Serum zeigen keine merkliche Veränderung. Das Wasser erscheint oft bei dem ersten Aderlasse in reichlicher Menge. Bei 10 Kranken mit subacutem und chronischem Gelenkrheumatismus ohne Fieber hielt sich bei den subacuten Formen der Faserstoff etwas höher (0,4—0,5 p. c.); blieb aber bei den rein chronischen Formen normal. Die Blutkügelchen schwankten nach Verschiedenheit der Umstände nach oben und nach unten. In einem stark gebauten Patienten erhoben sie sich bis 15,43 p. c. 2) Pneumonie. Bei 20 Kranken und 52 Aderlässen war der Faserstoff vermehrt (1,05—0,4 p. c.; Mittel 0,7 — 0,8 p. c.) und stand mit der Intensität der Krankheit und zum Theil der Zahl der Aderlässe in gleichem Verhältnisse. Mit Vermehrung der Aderlässe und Anhalten der schmalen Kost vermindern sich die Blutkügelchen. Die festen Stoffe des Serum und das Wasser bieten nichts Besonderes dar. Bei dem ersten Aderlasse betrug das Maximum des Wassers 81,8, das Minimum 77,05 p. c. 3) Bronchitis. Bei 6 Individuen mit *Bronchitis capillaris acuta* und 9 Aderlässen war der Faserstoff, doch weniger, als bei No. 1 und 2 vermehrt (0,93—0,57; Mittel 0,6—0,7 p. c.). Die Blutkügelchen verhielten sich wie bei No. 1 und 2. Nur in zwei Fällen zeigten sie 14,88 und 13,96 p. c. Bei *Bronchitis chronica* mit *Emphysema pulmonum* fehlte auch die Abweichung des Faserstoffes und der Blutkörperchen. 4) Pleuresie. War noch keine Ausschwitzung entstanden, so zeigte sich der Faserstoff in zwei Fällen vermehrt (0,58—0,59 p. c.). Bei frischer Pleuresie mit gebildetem Ergusse hatte er in acht Fällen 0,4 bis 0,6. Bei altem pleuritischem Ergusse mit Mangel von Fieber war in vier Fällen, wo der Erguss schon seit 2—4 Monaten bestand, der Faserstoff noch immer, obgleich weniger vermehrt (0,35—0,48 p. c.). Die Blutkör-

perchen bleiben im Normale oder vermindern sich. Das Wasser schwankte zwischen 76,3 und 84,5 p. c. 5) Acute Peritonitis. Vermehrung des Faserstoffes (0,72—0,36 p. c.; Mittel 0,5—0,6 p. c.). Die Blutkörperchen nehmen mit der Zahl der Aderlässe, der schmalen Kost und der Länge der Krankheit ab. 6) Mandelentzündung. Bei acuter Form wieder Vermehrung des Faserstoffes (0,5—0,7 p. c.). Bei chronischer normal bis wenig vermehrt. 7) Erysipelas. Bei Fieber Faserstoffvermehrung (0,5—0,7 p. c.), die sonst mangelt. 8) Verschiedene Phlegmasieen. Bei Blasenentzündung zeigte sich der Faserstoff vermehrt (0,54 p. c.). Bei Albuminurie (ohne Fieber) normal. Bei Scharlach richtet sich das Verhältniss nach dem Fieberzustande. 9) Lungentuberkeln. Hier zeigt sich immer eine Tendenz zur Vermehrung des Faserstoffes und zur Verminderung der Blutkörperchen. Bei cruden Tuberkeln ist die Faserstoffmenge im Mittel 0,4 p. c., bei beginnender Erweichung 0,45 p. c. und bei Höhlenbildung in den Lungen 0,5—0,59 p. c. Sobald aber Marasmus eintritt, kann sie bis 0,21 p. c. sinken. Das Maximum der Blutkörperchen, welches in dem dritten Stadium erreicht wird, betrug 8,3 p. c. Die festen Stoffe des Serum variirten bei Phthisikern von 6,5 bis 10,54 p. c., das Wasser von 77,5 bis 84,58 p. c.

2) Krankheiten mit normalem oder vermindertem Faserstoffe und normaler oder vermehrter Menge der Blutkörperchen. — 1) Pyrexieen. Bei den Vorläufersymptomen der anhaltenden Fieber erscheint der Faserstoff nie vermehrt, bisweilen vermindert (bis 0,16—0,18 p. c.). Die Blutkörperchen sind entweder normal oder vermehrt (13,64—15,77), nie aber verringert. Bei anhaltenden nicht typhösen Fiebern zeigten sich, wenn sie nicht in locale Entzündungen ausgingen, sehr verschiedene Resultate. Bei 4 Fällen variirte der Faserstoff von 0,33—0,22 p. c.; bei einem fünften betrug er 0,56—0,46 p. c. Die Blutkörperchen erhoben sich in einem Falle bis 18,51 p. c. und gaben sonst 12,07—10,36—8,25—6,24 p. c. Die festen Stoffe des Serum betrugen 9,87—9,09—8,1 p. c.; das Wasser 85,19—72,56 p. c. Tritt eine locale Entzündung hinzu, so erscheint, wenn diese stark ist, eine Vermehrung des Faserstoffes und Verminderung der Blutkörperchen, bleibt aber sonst unverändert. Die festen Stoffe des Serum variirten in 6 Fällen von 7,66—9,56 p. c.; das Wasser von 75,89—82,43 p. c. Bei Typhus erhebt sich, wenn keine bedeutendere Localentzündung sich hinzugesellt, die Zahl des Faserstoffes nie über das Normale, sondern sinkt häufig unter dasselbe hinab. Je mehr die Intensität der Krankheit zunimmt, um so mehr nimmt der Faserstoff ab, so dass er hier auf sein Minimum kommt. Mit der Besserung des Zustandes nimmt er wieder zu. Die Blutkörperchen zeigen im Anfange eine

Neigung zur Vermehrung, die sich bisweilen noch später erhält, bisweilen in das Entgegengrsetzte umschlägt. Der Faserstoff schwankte zwizwischen 0,37 und 0,1, selbst bis 0,09 p. c. Die Blutkörperchen zwischen 13,0 und 10,0 p. c. Bei den Ausschlagsfiebern hatte sich in 16 Fällen der Faserstoff nie bedeutend vermehrt und stieg nur in einem Falle bis 0,44 p. c., sank aber auch anderseits nie so tief, als bei Typhus hinab (bis höchstens 0,11 p. c.); er hält sich zwischen 0,35—0,2 p. c. Die Blutkörperchen waren bei Scharlach und in den meisten Fällen von Rötheln, nie aber bei Variola und Variolois vermehrt. Bei Variola boten in 4 Fällen die Blutkörperchen nichts Besonderes dar und zeigten in einem fünften Specialfalle eine Verminderung. Der Faserstoff schwankte, war aber nie beträchtlich vermehrt. Bei Varioloiden erschien das Blut in zwei Fällen ungefähr normal. Bei den Rötheln bleibt der Faserstoff im Normale oder übersteigt dasselbe ein wenig (0,26—0,36 p. c.). Die Blutkörperchen sind bedeutend vermehrt (14,69—13,70 p. c.), selten vermindert (11,86—11,61 p. c.). Bei Scharlach blieb in zwei Fällen der Faserstoff im Normale (0,31—0,35 p. c.), während er in einem mit Nephritis complicirten Falle 0,68 p. c. betrug. Die Blutkörperchen waren vermehrt (11,22—13,61—14,60 p. c.). Die festen Stoffe des Serum gaben 8,27—8,41—8,94 p. c. Bei Wechselfieber blieb in 4 Tertianis und 2 Quotidianis die Faserstoffmenge normal (0,3—0,38 p. c.); die Blutkügelchen sind meist unter der Normalquantität (10,4—10,7 p. c.). Die verschiedenen Stadien der Kälte, der Hitze und des Schweisses geben keine wesentliche Differenzen. 2) Hirncongestion und Hirnblutung. — Bei der ersten befand sich der Faserstoff theils im Normale, theils bedeutend vermindert (0,37—0,16 p. c.). Das Letztere fand gerade bei grosser Intensität des Leidens Statt. Die Blutkörperchen erhielten sich in der Normalmenge oder schwankten nach beiden Seiten hin (13,29—8,83 p. c.). Die festen Stoffe des Serum blieben auf dem Normale oder stiegen bis 10,48 p. c. Das Wasser variirte von 74,02—82,03 p. c. Bei Apoplektischen tritt meist eine Verminderung des Faserstoffes (0,19—0,39 p. c.) und eine Vermehrung der Blutkörperchen (12,08—17,55 p. c.) ein. Die festen Stoffe des Serum schwankten in 7 Fällen zwischen 7,03 und 9,74; das Wasser zwischen 74,23 und 80,69 p. c.

3) Krankheiten mit spontaner Verminderung der Blutkörperchen. — Dieser Fall fand sich bei Erschöpfung durch Wechselfieber (6,88 p. c.), durch zuckerige Harnruhr (8,63 p. c.), bei Hydrops in Folge von Herzaneurysma (6,83 p. c.), bei Colik (8,38 p. c.) und vorzüglich bei Chlorose. Im ersten Stadium des Leidens, wenn es sich noch nicht durch die Gesichtsfarbe ausdrückt, variirten die Blutkörperchen in fünf Fäl-

len zwischen 11,37 und 9,97 p. c., während der Faserstoff 0,24—0,36—0,53 p. c. betrug. Die festen Stoffe des Serum schwankten zwischen 7,65 und 9,14 p. c. Bei ausgebildeter Bleichsucht erreicht die Verminderung der Blutkörperchen den höchsten Grad. Unter 9 Fällen erhoben sie sich nur drei Mal über 6,0 p. c. (7,75; 7,01; 6,28); zwei Mal schwankten sie zwischen 6,0 und 5,0 p. c. (5,69 und 5,46); drei Mal sanken sie bis zwischen 5,0 und 4,0 p. c. (4,97; 4,96 und 4,66) und ein Mal betrugen sie nur 3,87 p. c. Der Faserstoff blieb im Normale (0,26—0,36 p. c.) und stieg nur in zwei Fällen (bei Complication mit Phthisis und acutem Gelenkrheumatismus) auf 0,53 und 0,74 p. c. Die festen Stoffe des Serum variirten zwischen 9,4 und 7,5 p. c.; das Wasser zwischen 81,01 u. 86,88 p. c. Nach Behandlung mit Eisen hebt sich die Menge der Blutkörperchen wieder.

4) Krankheiten mit Verminderung des Eiweisses im Serum. Bei Albuminurie findet dieses um so mehr Statt, je eiweisshaltiger der Harn is.. In drei Fällen ergab sich für die organischen Stoffe des Serum 6,15; 6,08 und 5,79 p. c. statt der Mittelzahl 7,2 p. c. Bei dem Letzteren hörte später der Eiweissgehalt des Harnes auf. Es fand sich ein Steigen des Serum auf 6,6 p. c. und endlich auf 7,2 p. c. (*VALENTIN's Repert. f. Anat. u. Physiol.* 1841. *p.* 296—300.

Analysen des Muskelfleisches verschiedener Thiere, von SCHLOSSBERGER.

Der Verf. hat das Fleisch des Ochsen, des Kalbes, des Schweines, des Hammels, eines 3½ Wochen alten Bockes, des Rehes, des Huhnes, einer jungen Taube, einer sehr jungen Ente, der Barbe, der Forelle und des Flusskrebses untersucht. Alle enthalten Faserstoff, Zellgewebe, flüssiges Eiweiss, in Alkohol lösliche thierische Substanzen, blos in Wasser lösliche Extractivstoffe, so wie Salze, und reagiren (durch Milchsäure) im frischen Zustande mehr oder minder sauer. Das Eiweisscoagulum differirt nach der Menge des beigemengten Cruor, ist bei jüngeren Thieren weniger gefärbt, bildet sich am frühesten bei Fisch- und Krebsfleisch und zeigt bei dem Einäschern immer Phosphor, Schwefel und Eisen. Das Pigment fehlt bei den meisten Fischen gänzlich und hatte bei dem Krebse eine mehr fettige oder harzartige Natur. Die Hämatosine ist überall, wo sie vorkommt, dieselbe. Mit dem Alter scheint der relative Cruorgehalt zuzunehmen und in umgekehrtem Verhältniss mit dem Wasser, in geradem mit dem Fibringehalt zu stehen. Alle Fleischsorten enthalten Osmazom (eine braungelbe, nicht gelatinirende, ge-

würzhaft riechende, scharf schmeckende, in Wasser und Alkohol lösliche Extractsubstanz), welches mit dem Alter der Thiere und der Höhe der Thierklassen an Schärfe zuzunehmen scheint. Das Fibrin ist überall identisch. Die quantitativen Untersuchungen ergaben:

	Ochs.	Kalb.	Schwein.	Reh.	Taub.	Junge Hühner.	Karpfen.	Forellen.
Fleischfas., Gefässe, Nerven, Zellstoff	17,5	15— 16,2	16,8	18,0	17,0	16,5	12,0	11,1
Lösliches Eiweiss u. Hämatosine	2,2	3,2— 2,6	2,4	2,3	4,5	3,0	5,2	4,4
Alkoholextr. m. Salzen	1,5	1,1— 1,4	1,7	2,4	1,0	1,4	1,0	1,6
Wasserextr. m. Salzen	1,3	1,0— 1,6	0,8		1,5	1,2	1,7	0,2
Eiweisshaltiger phosphorsaur. Kalk	Spur.	0,1—Spur.	Spuren	0,4	—	0,6	—	2,2
Wasser u. Verlust	77,5	79,7— 78,2	78,3	76,9	76,0	77,3	80,1	80,5
	100,0	100,0—100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Bei dem Karpfenfleische bezieht sich die zweite Zahl auf reines Eiweissgerinnsel, bei der Forelle die vierte auf eine nach dem Abdampfen im Wasser unlösliche Substanz und die fünfte auf phosphorsauren Kalk mit dem eigentlichen Wasserextract. (*Valentin's Repert.* 1841. *p.* 294—295.)

Ueber die Einwirkung des Phosphors auf Aceton, Aether und Alkohol, von Zeise.

Phosphor und Aceton. Eine Auflösung von Phosphor in Aceton wird ohne alle Absorption von Sauerstoff, und folglich auch bei völligem Abschluss der Luft — wie sich der Verf. überzeugte — sauer und giebt dann nach Verdünnung mit W. und Neutralisation mit Baryt ein schwerlösliches

und ein leichtlösliches Barytsalz; bei der Destillation erhält man nur unverändertes Aceton nebst etwas verflüchtigtem Phosphor. Die Säure des neu entstandenen Barytsalzes, Phosphacetsäure vom Verf. genannt, entsteht also wahrscheinlich, indem sich der Phosphor z. Th. auf Kosten von Aceton oxydirt und dann mit dem Desoxydationsprodukte verbindet.

Die wohlfeilste Darstellungsmethode des phosphacetsauren Baryts ist, dass man eine Auflösung von Phosphor in Aceton (wenn man will, mit Phosphor im Ueberschuss) destillirt, bis davon der Rückstand nur noch etwa $\frac{1}{20}$ beträgt und die Consistenz von einem dünnen Syrup hat. Beim Ausgiessen und Verdünnen mit Wasser wird diese Flüssigkeit stark milchig durch einen blassgelben Niederschlag, welcher phosphorhaltig ist. Durch Filtriren kann die Flüssigkeit geklärt werden. Man neutralisirt sie nun mit starkem Barytwasser. Durch Filtriren wird das schweraufösliche Salz abgeschieden. Um so viel wie möglich die Einmischung des schwerlöslichen Salzes in der Lösung des leichtauflöslichen Barytsalzes zu vermeiden, und auf der andern Seite die Verunreinigung der Auflösung des schwerlöslichen Salzes mit dem leichtlöslichen Salze zu verhindern, sammle man das zuerst Durchgelaufene für sich als eine Auflösung des so gut wie reinen leichtauflöslichen phosphacetsauren Baryts; darauf wasche man mit etwas kaltem Wasser und sammle das Durchgehende als eine gemischte Auflösung; zuletzt sammle man das besonders, was bei einer nun vorgenommenen Auswaschung mit heissem Wasser durchläuft, als eine Auflösung von dem so gut wie reinen schwerauflöslichen Barytsalze. — Es versteht sich von selbst, dass das Destillat zu einer neuen Auflösung benutzt werden kann, so dass diese Versuche nur eine geringe Menge von Aceton erfordern.

Bei Verdampfung im luftleeren Raume über Schwefelsäure wird der phosphacetsaure Baryt (worunter stets das leicht auflösliche Salz verstanden wird) theils als eine firnissartige, stark an dem Gefäss haftende Masse, theils als ein undeutlich krystallisirter Körper erhalten. Gewöhnlich ungefärbt, zuweilen jedoch schwach gelblich.

Er löst sich aufs Neue fast vollständig und sehr leicht in Wasser auf und die Lösung ist unverändert neutral. In Alkohol ist er so gut wie unauflöslich, und er wird aus einer starken Auflösung in Wasser durch Alkohol ausgefällt. Eine nicht zu starke Auflösung des phosphacetsauren Baryts giebt mit salpetersaurem Silberoxyd anfangs einen braungelben Niederschlag, welcher in wenig Augenblicken in der Flüssigkeit dunkelbraun und bald fast ganz schwarz wird; in einer starken Auflösung entsteht dadurch sogleich ein dunkelbrauner Niederschlag. Mit Kupferchlorid giebt die Lösung einen grünlichbraunen, schlammigen oder gallertartigen Niederschlag. Quecksilberchlorid bildet einen voluminösen weissen Niederschlag; salpeters. Quecksilberoxydul giebt

einen braunen und salpetersaures Bleioxyd einen weissen pulverförmigen Niederschlag. Chlorcalcium giebt keinen Niederschlag. Wird das feste Salz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so wird es sogleich braun und nach einiger Erwärmung damit schwarz. Beim Erhitzen des trocknen Salzes im Destillationsgefässe bekommt man sehr bald eine ungefärbte Flüssigkeit, aber diese nur in geringer Menge, und ausserdem, wie es scheint, Gas. Bei einer Temperatur, die fast bis zum Glühen geht, wird es unter reichlicher Ausscheidung von Kohle schwarz, es zeigt sich nicht einmal beim Erhitzen in offener Luft geradezu brennbar, und giebt dabei auch keine leicht entzündliche Produkte. Die Ausfällung mit salpetersaurem Bleioxyd ist so vollständig, dass die abfiltrirte Flüssigkeit keine Spur von Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd zeigt. Das phosphacetsaure Bleioxyd ist im getrockneten Zustande ein schneeweisses Pulver.

Beim Eindampfen der Wasser und Aceton enthaltenden Flüssigkeit, erhalten bei der Verdünnung des Rückstandes von der Destillation der Phosphorauflösung in Aceton und darauf folgendem Filtriren, erhält man, geschehe die Verdampfung im luftleeren Raume über Schwefelsäure oder in freier Luft unter Beihülfe von Wärme, eine schwach braungelbe, firnissartige Masse, die sich vollständig in Wasser wieder auflöst und in jeder Beziehung unveränderte Eigenschaften besitzt. Auch diese freie Phosphacetsäure giebt jenen, seine Farbe verändernden Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd, aber weniger reichlich, wie die an Basen gebundene; auf dieselbe Weise verhält sie sich mit salpetersaurem Bleioxyd. Wird die eingetrocknete Säure einer steigenden Wärme ausgesetzt, so nimmt sie, aber erst in ziemlich starker Hitze, eine dunkelbraune Farbe an, und liefert zuletzt eine reichliche kohlige Masse. Bei der Zerstörung gibt sie einen weissen Dampf aus. Jene geradezu eingetrocknete Säure kann nicht die reine Phosphacetsäure sein, da sie bei der Neutralisirung mit Baryt die drei verschiedenen Salze giebt.

In Betreff der beiden andern Salze, die man nach einigem Auswaschen der gesammelten, schlammigen oder gallertartigen Masse auf dem Filtrum bekommt, ist Folgendes anzuführen: Zu einer so vollständigen Auswaschung, dass das Durchlaufende nicht bedeutend mehr durch Schwefelsäure gefällt wird, ist eine sehr grosse Menge heissen Wassers erforderlich. Die dabei erhaltene Auflösung giebt beim Eintrocknen eine weniger undeutlich krystallisirte Salzmasse, als das leicht auflösliche Barytsalz, und der Rückstand nimmt nicht das firnissartige Ansehen an. Mit salpetersaurem Silberoxyd gibt sie ebenfalls einen braunen, aber weniger dunkel gefärbten Niederschlag. Mit salpetersaurem Bleioxyd bildet sie einen weissen Niederschlag, aber dieser ist grossflockig, nicht pulverförmig, wie der von phosphacetsaurem Bleioxyd. Mit

Chlorcalcium bildet sie keinen Niederschlag. Beim Glühen giebt der Rückstand eben so wenig, wie phosphacetsaurer Baryt, leicht entzündliche Produkte; aber der Rückstand von dem stark gebrannten schwer auflöslichen Salze ist weniger kohlereich, wie der von dem leicht auflöslichen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es auch weit weniger löslich.

Phosphor und Aether. Auch der Aether löst, selbst bei vollständigem Luftausschluss, den Phosphor nicht ohne alle Veränderung auf, sondern es bildet sich dabei Phosphaethsäure. Lässt man reinen Aether wohlverschlossen einige Tage mit fein vertheiltem Phosphor im Ueberschuss stehen, so erhält man eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, welche in einem Strom von Kohlensäuregas destillirt bis ungefähr $\frac{1}{20}$ davon übrig ist, einen Rückstand zurücklässt, der dünne Syrupsconsistenz besitzt, im höchsten Grade sauer ist, und mit Wasser zusammengeschüttelt eine Flüssigkeit liefert, die bei der Neutralisirung mit Baryt, gleichwie der Rückstand von der Aceton-Auflösung, ein unauflösliches, ein schwerauflösliches und ein leichtauflösliches Salz bildet, aber von welchen zum wenigsten die beiden auflöslichen deutlich verschieden sind von denen, welche mit Aceton und Phosphor erhalten werden. Sie bilden zusammen eine noch gallertartigere Masse, wie die entsprechende bei der Phosphacetsäure. Auch wird der phosphaethsaure Baryt gewöhnlich mit einem schwachen Stich ins Gelbe erhalten. Derselbe trocknet zu einer undeutlich krystallisirten, an das Gefäss fest haftenden Masse ein. Mit salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Bleioxyd, Quecksilberchlorid und Chlorcalcium verhält sich der phosphaethsaure Baryt sehr ähnlich dem phosphacetsauren Baryt. Aber das phosphaethsaure Bleioxyd bildet eine mehr zusammengeschrumpfte Masse, wie das phosphacetsaure Bleioxyd, und es wird stets mit einem schwachen Stich ins Gelbe erhalten. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der feste phosphaethsaure Baryt weit weniger gefärbt, wie der phosphacetsaure Baryt, und beim Brennen giebt er eine weit weniger kohlenreiche Masse. Bei der Zerstörung dieses Salzes entwickelt sich auch kein leicht entzündliches Produkt.

Phosphor und Alkohol. Auflösungen von Ph. in reinem Alkohol (auch in Holzalkohol und Xylit) bleiben beim Stehen in verschlossenen Flaschen unverändert. Dagegen wirkt der Phosphor auf eine alkoholische Kalilösung ein, wie schon Sementini vor längerer Zeit bemerkte. Lässt man Phosphor im fein vertheilten Zustande in einer gut verschlossenen Flasche mit einer starken Auflösung von Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol stehen, so erhält man nach ein Paar Stunden eine chocoladebraune, trübe Flüssigkeit, die schnell filtrirt eine braune, schlammige Masse in grosser Menge zurücklässt, während eine klare dunkelbraune Flüssigkeit durchläuft. Aber nach einigen Minuten ist diese Flüssigkeit wieder stark trübe durch einen Kör-

per, welcher dasselbe Ansehen hat, wie der bereits gesammelte, von dem deshalb durch neue Filtrirung eine neue Portion erhalten wird. Die Flüssigkeit läuft wieder braun gefärbt und klar durch, wird jedoch in kurzer Zeit wieder trübe und giebt bei neuer Filtrirung wieder eine Portion von jenem braunen Körper. Dies wiederholt sich mehrere Male, endlich wird die Flüssigkeit ungefärbt und sie ist dann vielleicht nur noch eine Lösung von unterphosphorigsaurem Kali.

Uebergiesst man den braunen Körper auf dem Filtrum, nachdem die braune alkoholische Flüssigkeit einigermaassen davon abgelaufen ist, sogleich mit Wasser, so wird eine stark braun gefärbte Auflösung von diesem braunen Körper erhalten, während nichts oder nur sehr wenig mit grauschwarzer Farbe unaufgelöst übrig bleibt. Setzt man Salzsäure zu der klaren braunen wässrigen Flüssigkeit, so scheidet sich ein gelber, grossflockiger Körper in ziemlich grosser Menge ab.

Verschiebt man das Aufgiessen des Wassers, nachdem die alkoholische Flüssigkeit durchgelaufen ist, ungefähr eine Stunde, so löst sich von dem schlammartigen Pulver, welches nun eine schmutzig graubraune Farbe angenommen hat, wenig oder nichts auf. Aber nach etwas fortgesetztem Aufgiessen von Wasser wird dieses Pulver heller und zuletzt graugelb. Giesst man dann Salzsäure auf das Filtrum, so bekommt das Pulver bald eine rein gelbe Farbe, wie das ausgefällte.

Dieser Körper nimmt beim Trocknen an der Luft eine röthlich gelbe Farbe an. Etwas von dem ausgefällten hatte beim starken Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure eine dunkelbraunrothe Farbe angenommen. Bei ein Paar Portionen, welche man auf dem zusammengefalteten Filtrum in den luftleeren Raum über Schwefelsäure gelegt hatte, beobachtete man, dass es an den Spitzen des Filtrums schwarz und wie verkohlt wurde. Er ist unauflöslich in Alkohol. Beim Erhitzen in einer Retorte giebt er ohne sichtbare Zerstörung einen weissen Nebel, der nicht leicht entzündlich ist und sich zu einem fast pulverförmigen weissen Körper verdichtet. Beim stärkeren Erhitzen kommt Phosphor, und zuletzt bleibt eine bedeutende Menge von einer kohligen Masse zurück. Z. nennt diese organische Phosphorverbindung, welche wahrscheinlich Phosphor, Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, Phosoxycarbyl.

Leitet man in jene, beim Filtriren erhaltene, braune, klare Flüssigkeit sogleich Kohlensäuregas, so scheidet sich bald eine sehr grosse Menge von einem braungrauen, wenig schlammigen Körper aus. Beim Filtriren der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit wird ein ungefärbtes Liquidum erhalten, welches beim Eindampfen eine Salzmasse zurücklässt, die, wenn sie stark er-

hitzt wird, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas liefert, und welche nur eine Auflösung von unterphosphorigsaurem Kali zu sein scheint.

Der auf dem Filtrum zurückgebliebene braungraue Körper nimmt beim Auswaschen, anfangs mit Alkohol und darauf mit Wasser, eine graugelbe und dann eine rein gelbe Farbe an. In der Luft erhält er sich unverändert gelb, scheint aber im Uebrigen dem auf die angeführte Weise erhaltenen Phosoxycarbyl sehr ähnlich zu sein.

Wird zu dem braunen klaren Filtrat schwefelsäurehaltiges Weinöl oder Oxaläther gesetzt, so erhält man bald darauf ein Gemisch von einem salzartigen Körper, welcher wahrscheinlicherweise schwefelsaures oder oxalsaures Kali ist, und einen graugelben Niederschlag, ähnlich dem durch Kohlensäure entstehenden, und eine ungefärbte Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch.

Lässt man den mit alkoholischer Kalilösung übergossenen Phosphor in einer gut verschlossenen Flasche bedeutend längere Zeit stehen, als vorhin angegeben wurde, z. B. 24 Stunden lang, so erhält man auf dem Filtrum weit weniger und dies hat dann eine graulich schwarze Farbe. Von diesem Körper löst Wasser nur wenig auf, und er nimmt durch die oben angeführte Behandlung eine unreinere gelbe Farbe an, als der braune.

Digerirt man die alkoholische Kaliauflösung kochend mit Phosphor im Ueberschuss, anstatt dass man die Wirkung nur bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen lässt, so erhält man fast nichts von dem braunen auflöslichen Körper, aber schnell die ungefärbte Auflösung, welche, wie es scheint, nur unterphosphorigsaures Kali enthält.

Eine der Kakodylreihe analoge Reihe von Phosphorverbindungen wird wahrscheinlich nicht sowohl unter Anwendung von Phosphor oder phosphoriger S., welche zu leicht wegrauchen, sondern unter Anwendung von rothem Phosphoroxyd darzustellen sein. Der Verf. wird Versuche darüber anstellen. Eben so wird er die Resultate der Verbrennung von Phosphor durch Sauerstoffgas in Alkohol, Aceton, Essigs. u. s. w. untersuchen; bildet sich dabei Phosphors., so wird man auf diese Art die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf manche Körper bequem bestimmen können. *(Ann. der Ch. und Ph. XLI. p. 27—39.)*

Kleinere Mittheilungen.

Untersuchung des Reises. Nach SCHARLING enthält die Reiskleie Stärke, Zucker, Gummi, Holzfaser, Extractivstoff, Harz, viel Oel und Kieselerde. Die Reisschalen enthalten 15,62 p. c. Asche, welche fast ganz aus Kieselerde mit geringen Mengen von phosphors. Kalk, löslichen Salzen, Eisen und Mangan besteht. Da man die Reisschalen meist als Brennmaterial benutzt, so muss dabei viel Kieselerde gewonnen werden, die sich leicht

zu Glas und Porcellan verarbeiten lässt. Wahrscheinlich wird der sogenannte Reisstein, ein chinesisches Bleiglas, aus dieser Asche bereitet. Der Verf. ahmte ihn durch Zusammenschmelzen von 15 Reisasche, 35 Bleiglätte, 6 Porzellanerde und 4 Borax ziemlich glücklich nach; doch hatte sein Produkt ein spec. Gew. = 4,5, während das spec. Gew. des chinesischen Reissteines nur = 3,753 ist. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XLI. p. 52—53.)*

Byssus mytili. Derselbe besteht nach Scharling aus einer der Hornsubstanz sehr ähnlichen Masse nebst wenig Fett. Die Substanz ist in kaltem W. gar nicht, in kochendem W. nur äusserst wenig, in conc. Essigs. ebenfalls nicht vollständig löslich. Von Salpeters. wird sie zerstört. Mit conc. Salzs. giebt sie in der Wärme ohne violette Färbung eine braune, weder durch Blutlaugensalz, noch durch Ammoniak fällbare Lösung. Von Schwefels. wird sie in einen hellbraunen Brei verwandelt, von Aetzammoniak nur aufgeschlämmt, von Kalilauge gelöst. Letztere Lösung wird von verdünnten S. unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff gefällt. In der essigs. Lösung bewirken Sublimat im Ueberschuss, salpeters. Quecksilberoxyd und Galläpfelinfusion weisse Niederschläge, Eisenchlorid eine rothe Färbung, Blutlaugensalz Nichts. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XLI. p. 48—49).*

Vereinigung des Chlors mit Wasserstoff durch Vermittlung von unechtem Blattgold. Nach Böttger bewirkt die Einführung eines mit unechtem Blattgold umwickelten Drahtes in ein Gemenge gleicher Vol. Chlor und Wasserstoff selbst im Dunkeln unter Verpuffung die Vereinigung beider Gase. Dasselbe findet, aber ohne Explosion, unter starker Lichtentwickelung und Absetzung von Kohle mit einem Gemenge von Chlor und ölbildendem Gase Statt. Die durch die Verbrennung des Blattgoldes in Chlorgas entstehende Hitze ist wohl die Ursache dieser Erscheinung. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX. p. 169—171.)*

Verdauung der Stärke. Die von Leuchs beobachtete und von Huenefeld bestätigte Eigenschaft des Speichels, Stärkmehl in Zucker zu verwandeln, scheint nach J. Vogel bei der Verdauung nicht sehr in Frage zu kommen, da sich häufig im Magen der Thiere und Menschen unveränderte Stärke findet, was auch Valentin gerade bei Wiederkäuern, die viel Speichel absondern, bestätigt. (*Valentin's Rep.* 1841. *p.* 293.)

Harnstoff im Blute u. s. w. Rees hat in gesundem Blute nie eine Spur, in krankem zwischen 0,54 u. 0,21 p. Mille, in einem serösen Gehirnergusse 0,415 p. m., in einer Scrotalflüssigkeit 0,15 p. m., in einer Pericordialflüssigkeit nur eine Spur Harnstoff gefunden. Die bei Ausziehung des Harnstoffes befolgte Methode bestand blos in Verdunstung der Flüssigkeiten, Ausziehung des Rückstandes mit Wasser, abermaliger Verdampfung des Filtrats, Ausziehung durch Aether. (*Valentin's Repert.* 1841. *p.* 293.)

Salze des Harns. Nach J. Vogel schwanken die feuerbeständigen Salze des Harns zwischen 0,77 u. 7,35 p. c. (*Valentin's Repert.* 1841. *p.* 293.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

22. Januar 1842. №. 4.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

R. Fresenius über die traubensauren Salze.

Als Hauptresultat folgender Untersuchungen kann die Bestätigung des Satzes angesehen werden, dass die Traubensäure eine einbasische Säure und vorzüglich dadurch von der Weinsäure verschieden ist. Von den beiden Wasseratomen, die sie im krystallis. Zustande enthält, geht eins bei 100° weg, das andere lässt sich durch Hitze nicht austreiben und ist basisches Wasser, in den neutr. Salzen durch 1 At. fixe Basis ersetzt. — Die neutr. Salze der Alkalien sind leicht löslich, krystallisirbar, geben mit dem Säurehydrat saure Salze, die fixen untereinander keine Doppelsalze. Die Salze der alkalischen Erden sind schwer löslich, bilden keine sauren Salze, auch mit den Salzen der Alkalien keine Doppelsalze. Letzteres findet jedoch bei denjenigen Salzen der Magnesiareihe statt, welche Halhydratwasser enthalten.

Traubensaures Ammoniak *a*) neutrales: $\overline{R}$, Ad H_4 O. Wird erhalten in durchsichtigen vierseitigen Säulen des zwei- und eingliedrigen Systems, wenn man Traubens. mit Ammoniak übersättigt und die Lösung unter einer Glocke über Kalk verdunsten lässt. Die Krystalle werden an der Luft trübe, besonders in der Wärme, lösen sich leicht in W., kaum in Weingeist. Beim Abdampfen der Lösung in der Wärme geht ein Theil des Ammoniaks weg und Essigs. schlägt ein saures Salz nieder.

C	26,76	4	=	305,75	26,41
H	6,54	12	=	74,86	6,47
O	51,23	6	=	600,00	51,83
N	15,47	2	=	177,04	15,29
	100,00			1157,65	100,00

b) saures, $\overline{R}$, Ad H_4 O + $\overline{R}$, H_2 O, schlägt sich nieder, wenn man eine bekannte Menge Traubens. mit Ammoniak sättigt und dann eine gleiche Menge Traubens. zusetzt. Mischt man beide Lösungen heiss und lässt sehr langsam erkalten, so kann man deutliche Krystalle des zwei- und eingliedrigen Systems haben, sonst erhält man nur kleine Nadeln und Plättchen oder ein krystallin. Pulver. Luftbeständig, bei 100° unveränderlich, unlöslich in Alkohol; löslich in 100 Th. W. von 20° C., leicht löslich in Mineralsäuren:

C	29,35	28,93	8 =	611,50	29,11
H	5,43	5,35	18 =	112,31	5,34
O	56,73	57,35	12 =	1200,00	57,12
N	8,49	8,37	2 =	177,04	8,43
	100,00	100,00		2100,85	100,00

Digerirt man das saure traubens. Ammoniak mit arseniger S. und W. bei noch nicht 100°, so erhält man eine Lösung, die beim Erkalten arsenikfreie Krystalle von saurem traubens. Ammoniak absetzt. Verdunstet man die Mutterlauge weiter, so erhält man arsenikhaltig. Rinden, die aber nicht, wie bei der Weinsäure unter ähnlichen Umständen, eine dem Brechweinsteine analoge Verbindung, sondern eine blosse mechanische Mengung sind, aus der sich das traubens. Ammoniaksalz durch Wasser vollkommen auflösen lässt.

Traubensaures Kali *a*) neutrales, $\overline{R}$, KO + 2 aq, wird durch allmälige Verdunstung einer mit kohlens. Kali gesättigten Lösung von Traubensäure in grossen, harten, durchsichtigen, vierseitigen, luftbeständigen Krystallen erhalten, die bei 100° 13,52 p. c. (2 At.) Wasser abgeben, aber erst über 200° sich zersetzen, in Weingeist fast unlöslich, in weniger als ihrem gleichen Gewichte Wasser löslich sind, und 35,78 p. c. Kali enthalten.

b) saures, $\overline{R}$, KO + $\overline{R}$, H_2 O, wird wie das entsprechende Ammoniaksalz als krystallin. Pulver oder in 4seitigen Tafeln erhalten; verhält sich in den meisten Beziehungen wie saures weins. Kali, löst sich in 14,3 Th. kochendem W, in 180 Th. W. von 19°; verändert sich bei 100° nicht; enthält 24,95 p. c. Kali. — Mit Borax erhält man sowohl eine dem deutschen *Tart. boraxatus* analoge, demselben in jeder Beziehung, auch der Darstellung ähnliche, als auch eine Verbindung, die dem Boraxweinstein der Franzosen entspricht; letztere durch Auflösen von 1 Aequiv. kryst. Boraxs. und 2 Aeq. saur. traubens. Kali in W. und Abdampfen bei 100° als zerreibliche, fast krystallinische, leicht lösliche, sauer reagirende, nicht hygroskopische Masse.

Traubensaures Natron: *a*) neutrales, $\overline{R}$, Na O; wie das Kali-

salz dargestellt; bildet vierseitige Säulen des ein und einaxigen Systems; verändert sich nicht bei 100°, löst sich in 2,63 Th. W. von 25°; enthält 31,97 p. c. Natron.

b) Saures, $\overline{R}$, Na O + $\overline{R}$, H_2O + 2 aq, wird als krystallin. Pulver erhalten, wenn man gleiche Aeq. des neutr. Salzes und Traubens. in W. löst und die Lösung durch Alkohol fällt. Beim Umkrystallisiren aus W. erhält man Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems mit gestreiften Vertikalflächen. Schmeckt und reagirt sauer, ist luftbeständig, giebt bei 100° 9,11 p. c. (2 At.) Wasser, löst sich nicht in Alkohol, aber in 11,3 Th. W. von 19°; enthält 16,28 p. c. Natron.

Traubensaures Natron-Ammoniak, $\overline{R}$, Na O + $\overline{R}$, Ad H_4O + 2 aq. Wird erhalten in grossen, farblosen, vierseitigen Platten des ein- und eingliedrigen Systems, wenn man eine Lösung des sauren Natronsalzes mit Ammoniak übersättigt und dann unter einer Glocke über Kalk verdunsten lässt. Verwittert leicht unter Verlust von Ammoniak und W.; die Lösung wird beim Kochen sauer. Löst sich leicht im Wasser. Enthält 15,08 Natron, 12,32 Traubensäure (letztere durch Silberlösung bestimmt). Man erhält dieses Doppelsalz auch, wenn man das gepülverte saure Natronsalz mit trocknem Ammoniakgas behandelt; doch bleibt ein Theil des Natronsalzes dabei unverändert.

Ein traubens. Kali-Ammoniak scheint nicht zu existiren. Verfährt man nämlich wie bei Darstellung des vorigen Salzes, so erhält man ausser Krystallen von neutr. Ammoniaksalz zwar auch Salzkrusten, die sowohl Kali, als Ammoniak enthalten; aber die analytischen Resultate zeigen, dass wohl nur ein Zusammenkrystallisiren Statt gefunden hat.

Traubens. Kali-Natron existirt nicht; beide Salze krystallisiren aus der gemeinschaftlichen Lösung besonders. Dagegen erhält man sehr leicht eine dem Boraxweinstein entsprechende Natronverbindung.

Traubensaurer Baryt, wird wasserfrei erhalten, als weisses Pulver mit 53,27 p. c. Barytgehalt, wenn man Lösungen von essigs. Baryt u. von Traubens. kochend mischt. Operirt man in der Kälte, so fängt sich die Flüss. erst nach einiger Zeit an zu trüben und setzt dann einen blendendweissen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag ab, der bis 200° ohne Zersetzung 13,8 p. c. ($2\frac{1}{2}$ At.) Wasser abgiebt, sich in kaltem W. gar nicht, in 2000 Th. kochenden Wassers löst, von Aetzkali und Essigs. gar nicht, von Mineralsäuren leicht aufgenommen, aus der salzs. Lösung durch Ammoniak erst nach einigen Secunden wieder gefällt wird und 46,17 — 46,24 p. c. Baryt enthält. — Traubens. erzeugt in Barytwasser einen N., der sich in einem Ueberschusse der Säure wieder auflöst; die Lösung trübt

sich aber bald wieder und setzt einen krystallin. N. ab; ebenso durch Alkoholzusatz. In beiden Fällen ist der N. neutraler traubens. Baryt. Neutr. traubens. Baryt löst sich in heisser Traubensäurelösung, scheidet aber beim Erkalten grösstentheils wieder aus; beim Verdunsten scheidet sich der Rest ab und Traubens. krystallisirt für sich; es giebt also kein saures Barytsalz in fester Form. — Die weissen Niederschläge, welche man durch Sättigung von saurem traubens. Kali oder Natron mit Barytwasser erhält, enthalten kein Alkali; auch bei Sättigung des sauren Kali- oder Natronsalzes mit kohlens. Baryt erhält man kein Doppelsalz.

Traubens. Strontian, dargestellt wie das wasserhaltige Barytsalz ist ein weisses, krystallin., in kaltem W. fast gar nicht, in kochendem nur wenig, in Essigs. gar nicht, in Mineralsäuren leicht lösliches Pulver, welches bei 200° 22,87 p. c. (4 At.) Wasser verliert und 33,44 p. c. Strontian enthält. — Gegen Traubensäure und Alkalien verhält es sich wie das Barytsalz.

Traubens. Kalk, wird wie das vorige Salz, dem er gleich zusammengesetzt ist, theils als weisses krystallin. Pulver, theils in kleinen weissen Nadeln erhalten. Gegen Lösungsmittel verhält er sich, wie das Strontiansalz; aus der salzs. Lösung wird er durch Ammoniak bei grosser Verdünnung erst nach einigen Augenblicken als krystallin. Pulver abgeschieden. Er verliert bis 200° 27,75 p. c. (= 4 At.) Wasser und enthält 21,59 p. c. Kalk. Traubens. fällt aus Gypslösung nach einiger Zeit (bei Ammoniakzusatz sogleich) traubens. Kalk. Kalkwasser wird von wenig Traubens. gefällt und der Niederschlag verschwindet auch durch einen Säureüberschuss nicht; setzt man umgekehrt wenig Kalkwasser zu Traubens., so entsteht nach einigen Augenblicken auch ein Niederschlag. Ein saures Salz existirt also nicht. Auch Doppelsalze mit Alkalien bilden sich auf die beim Barytsalz angegebene Weise nicht; auch nicht beim Kochen conc. Lösungen von traubens. Kali und traubens. Kalk. Traubens. Kalk löst sich in concentrirter Kalilauge; die klare Lösung trübt sich in der Hitze, wird beim Kochen kleisterartig, in der Kälte wieder wasserklar; durch Verdünnung mit Wasser wird der ganze traubens. Kalk ausgefällt.

Traubens. Magnesia, wird in kleinen geraden rhombischen Säulen erhalten, wenn man Traubensäurelösung mit überschüssiger kohlens. Magnesia digerirt und die Lösung stehen lässt. Bei schneller Verdunstung oder raschem Erkalten, auch bei Fällung einer mit Traubens. versetzten Lösung eines Magnesiasalzes durch kohlens. Kali oder Ammoniak erhält man das Salz als weisses Pulver. Es verwittert an trockner Luft, giebt bei 100° 27,24 p. c. (4 At.), bei 200° 32,9 p. c. (5 At.) Wasser, löst sich in 120 Th. W. von 19°, weniger kochendem, nicht in Alkohol und Essigs.,

leicht in Mineralsäuren, aus der salzs. Lösung fällt Ammoniak ein überbasisches Salz. Enthält 15,59 p. c. Magnesia. — Ein saures Salz giebt es nicht; aus einer Lösung von 1 Aeq. neutr. Salz und 1 Aeq. Säure, in W. krystallisiren beide für sich; Alkohol fällt nur das neutrale Salz, während die Säure gelöst bleibt. — In Aetzkalilauge löst sich das neutrale Salz; die Lösung wird beim Erhitzen kleisterartig, beim Erkalten nicht wieder klar; durch Verdünnung wird sie nicht gefällt. — Kocht man saures traubens. Kali mit kohlens. Magnesia und Wasser bis zur Sättigung, filtrirt heiss und lässt stehn, so krystallis. neutr. traubens. Magnesia; dampft man aber die Lösung sogleich bei 100° ab, so erhält man eine syrupdicke Lösung, die nach einiger Zeit zu einer schwerlöslichen, nichtkrystallinischen Salzmasse gesteht, aus der man zwar das Kali durch Auswaschen nicht entfernen kann, deren Kaligehalt aber doch nach dem Grade der Wasserbehandlung verschieden ist. In jeder Beziehung ähnliche Resultate geben saures traubens. Natron und saures traubens. Ammoniak bei Behandlung mit kohlens. Magnesia.

Traubens. Manganoxydul, ein schwerlösliches, luftbeständiges, bei 100° kein W. abgebendes, bei Verdunstung einer mit Traubens. versetzten Lösung von essigsaurem Manganoxydul in gelblichweissen Kryställchen anschiessendes Salz, dessen salzs. Lösung von Ammoniak nicht, aber von kohlens. Kali gefällt wird. Es enthält 31,52 p. c. Manganoxydul, ist also $= \overline{R}, MnO + aq.$

Traubens. Eisenoxydul wird erhalten, wenn man eine zum Kochen erhitzte Auflösung von traubens. und essigs. Kali mit schwefels. Eisenoxydul fällt. Der weisse N. färbt sich schnell an der Luft; im Vacuo getrocknet erscheint er als gelblichweisses, in W. schwer, in Essigs., Traubens., Mineralsäuren, Kali und Ammoniak leichtlösliches Pulver, dessen alkalische Lösungen nicht durch Säuren, die sauren nicht durch Alkalien gefällt werden.

Traubens. Eisenoxyd. Digerirt man Traubens. mit W. und überschüssigem Eisenoxydhydrat, so setzt sich eine basische Verbindung ab und man erhält eine rothbraune Lösung, die beim Verdampfen zuletzt eine gummiartige, braune Masse zurücklässt, welche in W. leichtlöslich, durch Alkohol aus dieser Lösung fällbar ist. Die Lösung wird durch Blutlaugensalz, aber nicht durch Alkalien gefällt. — Nimmt man statt Traubens. traubens. Kali, so bildet sich bei Behandlung mit Eisenoxydhydrat eine hellgelbe, sandigpulverige, in W. nicht, aber in Traubens. und Kalilauge lösliche, kalihaltige basische Verbindung und eine rothbraune Lösung, die beim Abdampfen, nach Abscheidung der basischen Verbindung, eine braunschwarze, krystallinische, zerfliessliche Masse hinterlässt, die in W. unter Abscheidung einer neuen

Menge der basischen Verbindung wieder auflöslich ist. Die schwach alkalisch reagirende Lösung wird von rothem und gelbem Blutlaugensalz nur unvollständig gefällt.

Traubens. Kobaltoxydul, schiesst in blassrothen Krystallkrusten unter gleichen Umständen wie das Manganoxydulsalz an; bildet sich auch durch Digestion von Traubens. mit frisch gefälltem Kobaltoxydulhydrat. Es ist sehr schwer in W., leichter in Traubens. löslich, desgleichen in Salzsäure. Die rothe salzs. Lösung wird von ätz. und kohlens. Alkalien gefällt, die N. lösen sich im Ueberschuss des Fällungsmittels, doch trüben sich die Lösungen bald wieder. In Kalilauge löst sich das Salz mit veilchenblauer Farbe, die Lösung entfärbt sich, besonders nach Verdünnung mit W., mit der Zeit unter Bildung eines schmutzigblauen Absatzes. Durch Digestion von saurem traubens. Kali mit Kobaltoxydulhydrat im Ueberschuss erhält man eine neutrale, rothe Flüss., aus der sich beim Verdunsten blassrothe, schwerlösliche, kalihaltige Krystallkrusten absetzen.

Traubens. Nickeloxyd, bildet sich wie das vorige in schön grünen vierseitigen Nadeln, die an trockner Luft verwittern, in der Hitze Wasser abgeben, in W. schwer, in Traubens. leichter, in Salzs. und Kali leicht löslich sind. Die salzs. Lösung giebt durch kohlens. Kali einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen N. Das Salz enthält 25,47 p. c. Nickeloxyd, ist also $\overline{R}$, Ni O $+$ 5 aq. — Durch Digestion von saurem traubens. Ammoniak mit kohlens. Nickeloxyd erhält man eine grüne Lösung und beim Verdunsten eine grüne Masse, deren Ammoniakgehalt sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt.

Traubens. Zinkoxyd, wird durch Fällung von essigs. Zinkoxyd mit Traubens. als gelatinöser, beim Trocknen zäh werdender, in W. fast unlöslicher, weisser N. erhalten, der sich in Traubens. und Salzs. löst und aus diesen Lösungen nicht von Ammoniak, aber von kohlens. Kali gefällt wird.

Traubens. Bleioxyd, wird erhalten durch Behandlung kochender Traubensäurelösung mit Bleizuckerlösung, bis der N. anfängt constant zu bleiben, Filtriren und Erkaltenlassen. Es schiessen kleine spiessige Krystalle an. Durch fortgesetzte Fällung erhält man das Salz als weisses krystallin. Pulver. Es ist sehr schwer in W. löslich, kaum besser in Traubens., leicht in Alkalien und mit Salpeters.; letztere Lösung wird durch kohlens. Kali constant gefällt. Aus neutr. traubens. Kali fällt essigsaures Bleioxyd einen alkalifreien Niederschlag.

Traubens. Kupferoxyd. Versetzt man eine verdünnte Lösung von neutr. essigs. Kupferoxyd mit Traubens., so erhält man kleine, schön hellblaue vierseitige Nadeln, die in kaltem W. sehr schwer, in kochendem W. etwas besser löslich sind. Sie verwittern bei 100°; in Traubens. lösen sie

sich kaum, aber leicht in Salzs.; die Lösung wird durch Kali blau gefärbt, aber nicht gefällt. Die Analysen gaben folgende Resultate:

Cu O	31,58	31,93	1 =	495,70	31,95
$\overline{R}$	52,95	53,51	1 =	830,71	53,55
Aq	15,47	14,56	2 =	224,96	14,50
	100,00	100,00		1551,37	100,00

Durch Behandlung von saurem traubens. Kali mit kohlens. Kupferoxyd erhält man eine tief himmelblaue, neutrale Lösung, die beim Verdunsten keine Krystalle, aber schwerlösliche, häutige Krusten absetzt, deren Kaligehalt sich durch Waschen nicht entfernen lässt.

Traubens. Quecksilberoxydul bildet einen blendendweissen schweren N., der sich im Sonnenlichte schnell färbt, in W. und Traubens. unlöslich, in Salpeters. löslich ist. Die Lösung wird durch Ammoniak hellgrau, durch kohlens. Kali in der Kälte olivengrün, im Kochen schwarz gefällt.

Traubens. Chromoxyd: Traubensäure löst bei längerem Kochen Chromoxydhydrat mit violetter Farbe auf und beim Verdampfen erhält man eine violette, krystallinische, in W. lösliche Masse. Die Lösung wird durch Alkalien gegrünt, durch Kalkwasser gefällt. Alkohol giebt einen in W. unlöslichen, in Traubens. löslichen, violetten Niederschlag. — Versetzt man eine kochende Lösung von saurem chroms. Kali mit Traubensäure, so entwickelt sich Kohlens. und man erhält eine schwärzlichgrüne Flüss., die beim Verdampfen eine schwärzliche, nicht krystallinische, in W. lösliche Masse hinterlässt, deren Lösung sich zu Alkalien und Kalkwasser wie oben verhält. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XLI. p. 1—27.)*

Ueber directe Cyanbildung, von Fownes.

Der Verf. hielt am 30. Juli 1841 in der chemischen Section der britischen Naturforscherversammlung über diesen Gegenstand einen Vortrag, in welchem er erst hinwies auf Desfosses's Versuche, welche zeigten, dass Stickgas, wenn es in hoher Temperatur mit Holzkohle zusammengebracht wird und ein Alkali dabei vorhanden ist, in beträchtlicher Menge absorbirt und eine entsprechende Menge Cyanids erzeugt wird; ferner auf Lewis Thompson's Verfahren zur Fabrikation des Berlinerblau, bei welchem der Stickstoff aus der Atmosphäre beigezogen wird, — und wies hierauf nach, dass die Gegenwart des Stickstoffs in festem Zustand in vielen Varietäten der Holzkohle und das mögliche Vorhandensein von Ammoniak in dem angewandten Stickgas Quellen zu Irrthümern seien, gegen welche gewarnt werden müsse. Der Verf. fand stets, dass wenn Holz, Holzkohle oder Coaks

mit kohlensaurem Kali in einem geschlossenen Tiegel bei mässiger Rothgluth erhitzt werden, stets ein Cyanid in reichlicher Menge erzeugt wird, was mit reiner Holzkohle, wenn die Temperatur das Rothglühen nicht übersteigt, niemals der Fall ist. Nach einigen vorausgehenden Versuchen wurde eine Mischung von 50 Gran reiner Zuckerkohle und 50 Gran (durch gelindes Glühen reinen Kalibicarbonates erhaltenen) kohlensauren Kalis in eine Porzellanröhre gebracht, welche in einen Ofen gelegt und vollkommen zum Rothglühen erhitzt wurde, während man reines Stickgas (durch Einwirkenlassen von Chlor auf Ammoniaklösung sorgfältig dargestellt) langsam über die Mischung streichen liess. An das äusserste Ende der Porzellanröhre wurde eine kleine Gasentbindungsröhre angebracht, welche in ein Gefäss mit Wasser tauchte. Anfangs war die Quantität des an dem Ende der (Gasentwicklungs-) Vorrichtung austretenden Gases viel grösser als jene, welche in die Röhre überging; es war geruchlos, trübte Kalkwasser nicht und brannte mit glänzender, blauer Flamme unter Bildung von Kohlensäure. Nach einiger Zeit verminderte sich das Kohlenoxyd, bis endlich Stickstoff allein entwich. Die wieder erkaltete Röhre enthielt eine schwarze poröse Masse, welche, wenn man Wasser zusetzte, zischte und sich sehr erhitzte. Eine filtrirte Probe gab mit Eisenvitriol einen starken Niederschlag von Berlinerblau; eine andere, mit Salpetersäure angesäuerte Probe gab mit salpetersaurem Silber einen starken weissen Präcipitat, und der Rückstand, mit verdünnter Schwefelsäure destillirt (deren Zusatz kaum ein Aufbrausen hervorbrachte), gab $\frac{1}{2}$ Unze ziemlich starke Blausäure. Der Versuch wurde mit Anwendung des Stickstoffs aus der Atmosphäre statt des künstlich bereiteten wiederholt; das Resultat war, wie das vorige, eine schwarze, an Cyankalium reiche Masse. Die Menge des durch directe Absorption des Stickstoffs in Cyanid umgewandelten kohlensauren Kalis scheint sehr von der angewandten Temperatur abzuhängen. In zwei Versuchen bei voller Rothglühhitze betrug sie 11,5 und 12,5 p. c. des angewandten kohlensauren Salzes. Wenn aber die Hitze bis zum Weissglühen, weit über den Schmelzpunkt des Kupfers, gesteigert wurde, erzeugte sich weit mehr Cyanid. Wurde statt des Kalisalzes kohlensaures Natron genommen, so bildete sich zwar ebenfalls Cyanid, doch weit schwieriger. Es scheint sonach dem Hrn. Fownes nachgewiesen zu sein, dass freier Stickstoff in hoher Temperatur sich mit dem Kohlenstoff verbinden kann, wenn ein Metall zugegen ist, dessen Cyanid unter diesen Umständen permanent ist. *(Athenaeum. 1841. No. 720.)*

Ueber die Produkte der Einwirkung von Kalihydrat auf Hydrobenzamid in der Hitze, von Rochleder.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Hydrobenzamid wurde so dargestellt, dass man Bittermandelöl mit Aetzammoniak übergoss und stehen liess, bis (was durch Erhitzen sehr beschleunigt wird) eine gelbe harzähnliche feste Masse entstanden war. Aus dieser wusch man das Ammoniak mit Wasser aus und behandelte sie dann mit kochendem Weingeist. Die Lösung scheidet beim Erkalten ein krystallin. Pulver ab, während ein übelriechendes, gelbgrünes Harz aufgelöst bleibt. Das krystallinische Pulver wurde umkrystallisirt, mit wasserhaltigem Weingeist ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Es enthielt dann 84,86 C und 6,01 H, was der Formel $C_{21} H_{18} N_2$ ganz gut entspricht. — So oft der Verf. Hydrobenzamid aus Bittermandelöl, Pfirsichkernöl oder Kirschlorbeeröl darstellte, beobachtete er doch nie die von Laurent beschriebnen andern Körper, auch zerlegte sich das Hydrobenzamid beim Kochen mit Alkohol nicht.

Schmilzt man reines Hydrobenzamid mit Kalihydrat zusammen, so färbt sich die Masse gelb und endlich schwarz, zuletzt tritt Ammoniakentwicklung ein. Die Masse erstarrt nach dem Erkalten, lässt sich pulverisiren und durch Waschen mit W. völlig von anhängendem Alkali, Cyankalium und kohlens. Kali befreien. Benzoësäure nimmt dabei das Wasser nicht auf. Die Gase, welche sich bei Einwirkung des Kalihydrats auf Hydrobenzamid entwickeln, enthalten nach eudiometrischer Analyse 31—32 Vol. Wasserstoff und 7—9,5 Kohlenwasserstoff.

Das ausgewaschene Pulver ist gelb, in der Hitze schmelzbar, weiterhin unter Abscheidung von Kohle und Bildung eines krystallinischen, durch ein grünlichgelbes Oel verunreinigten Sublimats zersetzbar; in Alkohol und Aether ist es z. Th. löslich. Es besteht aus drei Körpern. Der erste ist ein gelbes, an der Luft zäh werdendes, sich vorzugsweise im Anfange der Kalieinwirkung bildendes, in Alkohol mit gelber Farbe lösliches, wegen seiner geringen Menge nicht näher untersuchtes Oel. Der zweite ist in Alkohol löslich, weiss, krystallinisch, der Verf. nennt ihn Benzostilbin. Der dritte, Benzolon, ist ebenfalls weiss und krystallinisch, aber in Alkohol unlöslich; er bildet sich erst in den spätern Stadien der Einwirkung.

Das Benzostilbin ist, wenn von dem gelben Oele frei, nur wenig in Weingeist löslich und wird durch geringe Mengen von Salzs. oder Chlor aus dieser Lösung in krystallinischen Flocken ausgeschieden, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden. Durch Uebergiessen mit Aether und Stehenlassen in verschlossenen Gefässen erhält man grössere Krystalle. Es schmilzt bei 244,5°, sublimirt weiterhin, aber nicht ohne Zersetzung. In conc. Schwefels.

löst es sich mit blutrother Farbe. Durch Kochen mit Kalilauge wird es nicht zersetzt. Erhitzt man es aber im Gemenge mit Benzolon mit Kalilauge und Kalihydratstücken in einer Retorte bis zur Trockne, so erhält man ein farbloses Oel von Geraniengeruch. Das Benzostilbin besteht aus:

C	87,69	87,78	31 =	2369,5	87,53
H	5,30	5,25	22 =	137,3	5,07
O	7,01	6,97	2 =	200,0	7,40
	100,00	100,00		2706,8	100,00

Das Benzolon, welches bei Behandlung des gelben Pulvers mit Weingeist ungelöst bleibt, reinigt man durch Auflösung in lauer conc. Schwefels. und Fällung der prächtig rothen Lösung durch wasserhaltigen Weingeist. Es ist krystallinisch, in W. und Alkohol unlöslich, schmilzt bei 248° C, sublimirt fast ohne Zersetzung. Nichtrauchende conc. Salpeters. löst es z. Th., scheinbar ohne Veränderung. Rauchende Salpeters. giebt unter Entwickelung rother Dämpfe ein grüngelbes Harz. Kalilauge ist indifferent. Das Benzolon besteht aus:

C	84,65	84,62	84,74	11 =	840,79	84,84
H	5,17	5,24	5,21	8 =	49,92	5,04
O	10,18	10,14	10,05	1 =	100,00	10,12
	100,00	100,00	100,00		990,71	100,00

Das Benzolon ist Naphthalin + Kohlenoxyd, oder Benzon *minus* Benzol ($C_2 H_2$). Wenn 1 At. Hydrobenzamid 3 At. Wasser aufnimmt ($C_{42} H_{36} N_4 + H_6 O_3$), so entstehen daraus Benzostilbin, Benzolon und Ammoniak ($C_{31} H_{22} O_2 + C_{11} H_8 O + 2 H_6 N_2$). Das Benzostilbin kann sich zersetzen in Benzolon, Kohlens., Kohlenwasserstoff und freien Wasserstoff. Es kann ferner zerfallen ein At. Hydrobenzamid mit 2 At. Kali in 2 At. Cyankalium, 1 At. Benzostilbin und $C_7 H_{14}$. (*Ann. der Ch. und Pharm. XLI. pag.* 89—98.)

Ueber einige Produkte der Behandlung des Harns mit Salpetersäure, von Scharling.

Wenn man Harn mit Salpetersäure vermischt, den salpetersauren Harnstoff abfiltrirt, und die erhaltene rothe Flüssigkeit der Destillation unterwirft, so erhält man als Rückstand in der Retorte eine Salzmasse, die aus den im Harn enthaltenen Salzen, in so weit diese nicht durch die Einwirkung der Salpetersäure verändert worden sind, und einem harzähnlichen orangegelben Körper besteht. Durch geeignete Behandlung mit Weingeist, Wasser und Aether kann dieses Harz reiner erhalten werden, ist aber dann noch zusam-

mengesetzt; denn bereits bei + 100° wird es in mehrere verschiedene Stoffe zersetzt, welche noch nicht untersucht sind. Das Destillat enthält ausser Salpetersäure, Cyansäure und einer kleinen Menge eines gelbgrünen Oels, noch eine Säure, welche grosse Aehnlichkeit mit Hippursäure hat. Diese letzte Säure wird erst am Ende der Destillation bemerkbar, indem sie sich im Halse der Retorte absetzt, als ein weisser salzartiger Körper. Um eine grössere Menge von dieser Säure zu erhalten, wird das Destillat nach Abscheidung des Oels mit kohlensaurem Natron oder Ammoniakwasser gesättigt. In beiden Fällen wird die Flüssigkeit dunkelgelb gefärbt. Hat man Natron angewandt und die Salzmasse zur Trockne eingedampft, so kann man durch Aether einen, oder vielleicht richtiger zwei Farbstoffe daraus ausziehen. Das so behandelte Salz wird getrocknet und mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Die Schwefelsäure muss mit 2 bis 3 Theilen Wasser verdünnt worden sein. Bei dieser Destillation setzt sich die Säure in einer dicken Schicht ab, die zuweilen den Hals der Retorte verstopft. Durch Sammlung der Säure auf einem Filtrum, Abwaschen derselben mit eiskaltem Wasser und Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure wurde sie in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen erhalten. Werden diese in kochendem Wasser aufgelöst, so scheiden sie sich beim Erkalten wieder ab. Weingeist und Aether lösen die Säure mit grosser Leichtigkeit. In einem Rohr schmilzt die Säure, wenn das Rohr in kochendes Wasser getaucht wird. Die Säure wird beim stärkeren Erhitzen zersetzt, sie nimmt eine dunklere Farbe an und es sublimirt sich eine Masse, die Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak enthält. In der Retorte bleibt eine kohlige Masse zurück. In einem an beiden Enden offenen Rohr erhitzt, bemerkt man keine deutliche Zerstörung, wenn die Masse schmilzt und sublimirt. Beim Erhitzen mit Kalk wird Ammoniak entwickelt. Rauchende Schwefelsäure löst die Säure unverändert, und durch Wasser wird sie aus dieser Lösung wieder gefällt. Die Lösung der Säure wird beim Sättigen mit Ammoniak gelb gefärbt. Wird diese Salzauflösung bis zum Kochen erhitzt, so färbt sie sich nach einiger Zeit rosenroth, und Wasser fällt die Säure daraus wieder aus. Wird das Ammoniaksalz zu Eisenchlorid gesetzt, so entsteht im ersten Augenblick ein weisser dichter Niederschlag, welcher nach einigen Stunden sehr voluminös wird und der freien Säure ähnlich ist.

Der Verf. hoffte durch fortgesetzte Versuche mit dieser Säure, welche er für Hippursäure * hielt, zu einer genaueren Kenntniss der Verhältnisse, in welchen sie zur Harnsäure, Hippursäure und Benzoësäure zu stehen scheint, zu gelangen. Er führte ferner an, dass er durch Destillation von einge-

* Spätere Versuche haben jedoch gezeigt, dass diese Säure Chlor enthält.

dampftem Harn und Salpetersäure zwei Mal Benzoësäure in der Vorlage erhalten habe, dass aber beide Male durch Unachtsamkeit des Arbeiters eine stärkere Hitze angewandt worden sei, als er gewünscht hatte. Er zeigte zugleich, dass die Versuche eine Bestätigung der älteren Angabe von SCHEELE seien, dass durch Behandlung von eingedampftem Harn keine Oxalsäure, sondern ein saures, dem Benzoësalz ähnliches Salz gebildet werde.

Wenn man zur Sättigung der Säure nicht Natron, sondern Ammoniak anwendet, so geht ein Farbstoff bei der Destillation über, welcher die Bleisalze mit schön gelbrother Farbe fällt. Wird die Säure vor der Sättigung mit Ammoniak mit Bleiessig gefällt, und die gelbe von dem Bleisalze und Bleioxyde abfiltrirte Flüssigkeit einer partiellen Destillation unterworfen, so wird anfangs eine schön gefärbte, alkalische Flüssigkeit erhalten, sehr ähnlich einer Auflösung von saurem chromsauren Kali; die zweite Portion, welche viel grösser ist, ist zugleich viel heller und neutral; die dritte Portion ist noch heller und reagirt sauer. Dass das freie Ammoniak nicht der Grund von der dunkleren Farbe ist, sieht man daraus, dass die helleren Flüssigkeiten, eine wie grosse Menge von Ammoniak damit auch vermischt wird, nicht deutlich dunkler werden.

Durch Behandlung des eingedampften Harns mit Aether und darauf folgendes Schütteln des Aethers mit Wasser erhielt der Verf. ein stark nach Bibergeil riechendes Harz. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XLI. p. 49—52.)*

Ueber das Getreidefuselöl, von KOLBE.

Der Verf. hat ein Fuselöl aus einem Getreidebranntwein mit andern Resultaten untersucht, als MULDER. Es bildete eine intensiv betäubend riechende, grünlichbraune, schmierige Masse. Man destillirte es mit Wasser, bis es geruchlos geworden war, was sehr lange dauerte. Das dabei übergegangene flüchtige Oel enthielt kleine Mengen von Margarins. und Oenanths. und bestand wesentlich aus dem Kornöle *(ol. siticum)* MULDER's, wie eine genaue Vergleichung zeigte.

Das rückständige grüne (durch Kupfer gefärbte) Fett wurde verseift, die verdünnte Seifenlösung vom Kupferoxyd u. s. w. abfiltrirt und kochend durch verd. Schwefels. zersetzt. Die abgeschiedene fette Säure schmolz bei 30—40°. In kochenden Alkohol löste sie sich in allen Verhältnissen; beim Erkalten schieden sich glänzendweisse, krystallinische, nach gehörigem Filtriren, Auswaschen, Auspressen, Trocknen u. s. w. bei 56° schmelzende Blättchen aus. Durch wiederholtes Verseifen u. s. w. kam der Schmelzpunkt auf 60°. Nun zeigte auch die Analyse die völlige Identität mit

Margarinsäure; man erhielt nämlich in 3 Analysen im Mittel 75,8 C und 12,5 H. Durch Darstellung des Bleisalzes, welches im trocknen Zustande blendendweisse, sammtglänzende Schuppen bildete und 30,1 Bleioxyd, 54,9 C, 8,8 H enthielt, wurde dieses Resultat bestätigt.

In der alkoholischen Flüssigkeit, aus der keine Margarins. mehr auskrystallisirt, ist Oenanthsäure enthalten, deren Gegenwart jedoch nur durch Darstellung des Aethers darzuthun war, da man sie nicht völlig von Margarinsäure zu reinigen vermochte.

Die Säuren sind, wie man sich leicht überzeugen kann, frei in dem Oele vorhanden. Margarins. bildet die Hauptmasse; das Kornöl nur 1 — 2 p. c. Auch ein aus einer ganz andern Gegend stammendes Getreidefuselöl gab bei der Untersuchung ganz dieselben Resultate. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XLI. pag.* 53—56.)

Ueber die Zusammensetzung des Nicotins und einiger Verbindungen desselben, von Ortigosa.

Das zu folgenden Versuchen verwendete Nicotin wurde folgendermaassen dargestellt:

Man digerirte Tabaksstaub kalt 24 St. lang mit schwefelsäurehaltigem Wasser, verdampfte die abgepresste Flüssigkeit zur Syrupsdicke, destillirte den Rückstand mit $\frac{1}{6}$ seines Volums starker Kalilauge unter jeweiligem Zusatze von etwas Wasser gegen das Ende, neutralisirte das Destillat mit Oxalsäure, verdampfte zur Trockne und zog das oxals. Nicotin durch kochenden absoluten Alkohol aus dem Rückstande aus. Die alkoholische Lösung verdunstete man zur Syrupsdicke, zersetzte sie in einem verschliessbaren Gefässe durch Aetzkali und zog das Nicotin durch wiederholtes Schütteln mit Aether aus. Die äth. Lösung destillirte man im Wasserbade. Dabei geht zuerst Aether, dann Aether und Wasser, zuletzt Nicotin als farbloses, später gelbliches, Oel über. Dieses Produkt, nach Posselt und Reimann reines Nicotin, scheint noch Wasser und Alkohol zu enthalten und ist daher auch von veränderlichem Kohlenstoffgehalte. Zwei Analysen gaben 66,6—68,05 C, 9,37 — 9,45 H. — Durch Aetzkali lässt sich dem Nicotin das Wasser nicht entziehen, denn es wird dabei etwas Aetzkali aufgelöst und die Destill. giebt nachher ein Produkt, welches nicht mehr wie Nicotin riecht, durch Platinchlorid nicht gefällt wird, auch nur 52 p. c. C. enthält.

Das wie oben dargestellte Nicotin ist ein farbloses, durchsichtiges, unangenehm nach Tabak riechendes Oel. Es entwickelt schon unter 160° weisse Dämpfe und destillirt bei 100° vollkommen über, wobei ein in Al-

kohol lösliches Harz zurückbleibt. Mit wenig W. giebt es eine klare Lösung, die von mehr Wasser getrübt wird. Alkohol und Aether lösen es in jedem Verhältnisse; die Lösungen reagiren alkalisch.

Platinchlorid erzeugt in einer mit Salzs. neutralisirten wässrigen Nicotinlösung einen gelben, krystallinischen, in W. schwer, in Alkohol und Aether gar nicht, in Salzs. beim Erhitzen leicht löslichen Niederschlag. Bei grosser Verdünnung kann man die Verbindung auch in deutlichen, schiefen vierseitigen Säulen des 2- und eingliedrigen Systems erhalten. Die Analyse dieser Verbindung gab folgende Resultate:

C	21,14	10 =	758,54	21,02
H	3,14	18 =	112,31	3,12
N	4,74	2 =	177,04	4,90
Cl	36,87	6 =	1327,95	36,79
Pt	34,11	1 =	1233,50	34,17
	100,00		3609,34	100,00

Das reine Nicotin wäre daher $= C_{10} H_{16} N_2$, hätte ein Atomgewicht $= 1053,41$ und bestände aus 73,26 C, 9,65 H, 17,09 N. Das Nicotin verbindet sich auch mit Quecksilberchlorid, wenn man eine Sublimatlösung mit Nicotinlösung fällt. Der weisse krystallinische N. ist in W. und Aether unlöslich, in Alkohol schwerlöslich, schmilzt schon unter 100° und wird dabei gelblich. Er besteht aus:

C	28,09	27,92	10 =	758,54	27,64
H	3,67	3,80	16 =	99,83	3,64
N			2 =	177,04	6,45
Cl	15,86		2 =	442,65	16,13
Hg	45,53		1 =	1265,82	46,14
				2743,88	100,00

ist also $= C_{10} H_{16} N_2 + Hg\,Cl_3$. (*Ann. der Chem. und Pharm. XLI. pag.* 114—119.

Wöhler über den Schmelzpunkt dimorpher Körper.

Das Verhalten der Lithofellinsäure, im amorphen und krystallisirten Zustande zweierlei Schmelzpuncte zu haben, veranlasste W., in dieser Beziehung noch andere Körper zu untersuchen. Er glaubt daraus als allgemeinen Satz folgern zu können, dass jeder dimorphe Körper auch zweierlei Schmelzpunkte hat. Zucker, Amygdalin, Pinus-Betaharz (Sylvinsäure) und Lithofellinsäure, alle wohl krystallisirende Körper, erstarren nach dem Schmelzen zu durchsichtigen glasigen Massen, ohne dadurch ihre Krystallisations-

fähigkeit verloren zu haben. In diesem amorphen Zustande haben diese Körper ungleich niedrigere Schmelzpunkte als im krystallisirten.

	Krystallisirt, schmilzt bei:	Amorph, schmilzt zwischen:
Zucker	160° C.	90°—100°
Amygdalin	200°	125°—130°
Sylvinsäure	140°	90°—110°
Lithofellinsäure	205°	105°—110°

Es ist schwer, mit Schärfe den Schmelzpunkt der amorphen Körper zu bestimmen, da dem wirklich liquiden Zustande stets eine Erweichung vorangeht, die ihnen gerade eigenthümlich ist. Bei den obigen Temperaturgraden waren die Substanzen so erweicht, dass sie sich in Fäden ausziehen liessen. Eine ähnliche Verschiedenheit im Schmelzpuncte wird ohne Zweifel bei dem Glase im gewöhnlichen und im krystallinischen Zustande (dem sogenannten Reaumur'schen Porzellan) stattfinden, und offenbar gehört auch der durch plötzliche Abkühlung erhaltene braune, durchsichtige, weiche Schwefel hierher. Der Schmelzpunkt der durchsichtigen, glasigen arsenigen Säure ist wahrscheinlich niedriger als der Verflüchtigungspunkt der krystallisirten, und die Schmelzbarkeit der erstern beruht wahrscheinlich darauf, dass sie bei einer gewissen Temperatur vorher amorph wird. (*Gött. gel. Anz.* 1841. *No.* 179.)

Kleinere Mittheilungen.

Bromkohlenstoff. Wenn man Brom längere Zeit auf Aether wirken lässt, dann einen öligen Körper und Bromwasserstoffs. abdestillirt, den Rückstand mit Kali sättigt, und mit W. verdünnt, so soll sich nach Löwig ein fester Bromkohlenstoff abscheiden. Völckel gelang dies nicht, mochte nun Aether oder Brom im Ueberschusse sein. Die Destillation im Wasserbade gab ein schweres Oel, wahrscheinlich der Hauptsache nach Bromäthyl. Durch Sättigung des Rückstandes mit Kali schied sich ein andres schweres Oel, aber nichts festes ab. Das letztere Oel zeigte einen veränderlichen Siedepunkt und keine constante Zusammensetzung. (*Ann. der Ch. u. Pharm. XLI. p.* 119.)

Die kohlens. Eisenoxydul-Pillen nach Brandes, werden von Pleischl nach eigener Erfahrung ausserordentlich gerühmt; er fand noch nach 8monatlicher Aufbewahrung nur Eisenoxydul darin. (*Oesterr. medic. Wochenschr.* 1841. *No.* 52.)

Form des geronnenen Faserstoffs. Nasse macht darauf aufmerksam, dass in jeder, auch ganz ruhig geronnenen Faserstoffmasse, das Blut sei, von welchem Thiere es wolle, eine Menge von länglichrunden Scheibchen beobachtet werden können, die ihre Gestalt durch Umbiegung der Ränder häufig verändern, einen Längendurchmesser von 0,0007—0,0016″,

eine Breite von 0,0001 bis 0,0012″ besitzen, sehr platt und dünn sind, und sehr leicht zu scheinbar gestaltlosen Massen oder Faden aneinanderkleben, daher man sie am zahlreichsten in den lockersten Blutkuchen beobachtete. Diese Scheibchen werden durch Digestion mit Aether nur von anhängenden Fettkügelchen befreit, sonst nicht verändert; durch Essigs. quellen sie auf; durch Ammoniak werden sie nur etwas deutlicher. Sie scheinen eine eigenthümliche, primäre Gerinnungsform des Faserstoffs zu sein, die übrigens im Eiter schon innerhalb des Körpers vorkommt; indessen nicht sowohl als Eiterungsprodukt, als vielmehr als Produkt der Entzündung und namentlich der Vernarbung; wo letztere in Wunden beginnt, sieht man auch die Faserstoffscheibchen u. s. w. Sie gleichen zuweilen sehr den Epithelialzellen, unterscheiden sich aber durch ihr Verhalten zu Essigsäure deutlich. (*MUELLER's Archiv* 1841. *p.* 439—445.)

Urin Schwangerer. GOLDING BIRD führt an, dass in den vorgerückten Stadien der Schwangerschaft häufig kaseinartige Bodensätze mit phosphors. Erdsalzen im Urin vorkommen; wahrscheinlich reducirt sich hierauf NAUCHE's Kystéine. (*VALENTIN's Rep.* 1841. *p.* 295.)

Salivationsspeichel, jedoch von einer nicht mercuriellen Salivation, enthielt nach J. VOGEL, nach Befreiung von Schleim und Epithelialzellen 99,12 Wasser, 0,44 Speichelstoff, Osmazom, Fett und Eiweiss und 0,44 Natron-, Kali- und Kalksalze. (*VALENTIN's Repert.* 1841. *p.* 293.)

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

29. Januar 1842. №. 5.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Persoz über die Produkte der Oxydation mehrer äther. Oele durch Chromsäure.

Der Verf. unterwarf die Oele von Anis, Sternanis, Fenchel, röm. und deutschem Kümmel, Zimmt und Rainfarrn der Einwirkung eines Gemisches aus 0,5 doppelchroms. Kali, 1,1 Schwefels. und 4,0 Wasser. Mit Ausnahme des letztgenannten Oeles (bei dem nichts davon erwähnt ist) bestanden die Produkte stets aus Essigsäure und einer oder zwei anderen der Benzoësäure ähnlichen krystallisirbaren Säuren.

Bei dem Oele von Anis, Sternanis und Fenchel sind die beiden kryst. Säuren dieselben. Der Verf. nennt die eine davon Umbellinsäure, die andere Badiansäure.

Die Umbellinsäure *(acide ombellique)* krystallisirt in sehr schönen Nadeln in der Form von Prismen mit rhombischer Basis; erwärmt schmilzt sie zwischen 175 und 180° C. und siedet zwischen 275 und 280° C. Indessen sublimirt diese Säure bei einem geringern Wärmegrade. Wenn sie z. B. geschmolzen ist und man giesst sie auf eine kalte Fläche aus, so erstarrt sie gleich darauf, aber ehe diese Erstarrung vollständig vor sich gegangen ist, bedeckt sie sich äusserlich mit einer Menge kleiner krystallinischer Nadeln von der Länge einiger Millimeter. In dem Augenblicke, wo die Umbellinsäure erstarrt, geht noch eine andere, sehr sonderbare physikalische Erscheinung vor sich, die die Bildung der kleinen Krystallnadeln zu erklären scheint: eine Menge kleiner Bläschen, welche sich an den Stellen der Säure

entwickeln, welche noch nicht erstarrt sind. Diese Bläschen, indem sie sich anhäufen, zerplatzen gewöhnlich an der Oberfläche der noch flüssigen Säure. Die Umbellinsäure ist wenig löslich in kaltem Wasser, ihre Auflösung röthet kaum das Lackmuspapier; etwas löslicher ist sie in heissem Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten desselben heraus. In Alkohol ist sie leicht löslich, besonders in warmem, so dass eine warme und gesättigte alkoholische Auflösung beim Erkalten gerinnt. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist die Umbellinsäure sehr wenig löslich in Aether; in Folge dieser Unlöslichkeit kann man sie von der Badiansäure, welche sie begleitet, trennen.

Die meisten mit der Umbellinsäure hervorgebrachten Reactionen stimmen mit denen überein, welche man mit der Benzoësäure oder mit der Zimmtsäure erzeugt. In Berührung mit reiner concentrirter Salpetersäure giebt die Umbellinsäure eine zusammengesetzte Säure, in welcher sich die Elemente von salpetrigsaurem Gase vorfinden. Mit den Basen bildet sie Salze (Umbellate), wolche grosse Aehnlichkeit mit den benzoësauren haben. Mehrere dieser Salze sind krystallisirbar, dergleichen sind: umbellinsaures Ammoniak, Baryt, Bleioxyd und Silberoxyd.

Die Badiansäure (*acide badianique*) krystallisirt in prismatischen strahlenförmigen Nadeln, die in Gestalt der Schwämme zusammengruppirt sind. Sie ist weit löslicher in Wasser und röthet viel deutlicher die Lackmustinctur als die Umbellinsäure; sie ist ferner leicht löslich in Alkohol und in Aether. P. kann noch nicht entscheiden, ob diese Säure, welche er nur in geringer Quantität erhalten hat, ein aus der Umbellinsäure entstandenes Produkt ist.

Römisches Kümmelöl (*Cuminum cyminum*). Dieses Oel giebt, wenn es dem oxydirenden Einflusse einer Mischung von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure unterworfen wird, Essigsäure und zwei neue, sehr charakteristische Säuren; die eine nennt der Vf. Cyminsäure (*acide ciminique*), die andre Cuminocyminsäure (*acide cumino-ciminique*).

Die Cyminsäure ist glänzend weiss, sehr ähnlich dem Wallrath. Sie erscheint in prismatischer Gestalt mit rhombischer Basis; ihre Krystalle sind einfache oder Zwillingskrystalle, je nach der Flüssigkeit, in der sie enstanden sind. Indem man diese Säure in Alkohol umkrystallisirt, erhält man grosse Krystalle, welche man für Gypskrystalle halten könnte; sie krystallisirt in lanzettenförmiger Gestalt. Bei einer Temperatur von 115° C. schmilzt sie; wird die Temperatur noch erhöht, so verflüchtigt sie sich, ohne sich zu zersetzen.

Sie ist geschmacklos, wenig löslich in kaltem Wasser, hingegen leicht löslich in Alkohol und in Aether, und kann aus diesen Auflösungen leicht krystallisirt erhalten werden. Krystallisirte Essigsäure löst sie in der Wär-

me in allen Verhältnissen auf; beim Erkalten giebt die Auflösung regelmässige und prismatische Krystalle. Die chemischen Eigenschaften dieser Säure können beinahe mit denen der Benzoësäure verwechselt werden, wenigstens in ihrem Verhalten zur Salpetersäure, und des Ammoniaksalzes, so wie derer der Baryterde, des Eisenoxyduls, Eisenoxyds, Manganoxyds, Blei- und Silberoxyds.

Cuminocyminsäure. Wenn man das oxydirende Gemisch von Schwefelsäure, Wasser und saurem chromsaurem Kali auf das flüchtige Oel des Kümmels wirken lässt, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht höher steigt, als ungefähr 60—70°, so erhält man anfangs durch Abkühlung der Flüssigkeit ein festes Produkt, das viel Cyminsäure enthält und das man durch Filtration von der Flüssigkeit trennt. Letztere bringt man hierauf zum Sieden und erhält sie einige Minuten lang darin; sie braust dabei auf, und zu gleicher Zeit sieht man auch sich eine weisse krystallinische Substanz bilden, die sich ausscheidet und welche die Säure ist, der P. den Namen Cuminocyminsäure gegeben hat. Sie hat sehr merkwürdige Eigenschaften. Erhitzt, verflüchtigt sie sich vollständig, ohne in den flüssigen Zustand überzugehen und ohne sich zu zersetzen. Sie besitzt eine grössere Dichtigkeit als das Wasser, in welchem sie unlöslich ist, wie auch in Alkohol, Aether und in den meisten anderen Flüssigkeiten. Man kann sie mit Schwefelsäure sieden, ohne dass sie auch nur die geringste Färbung erfährt, aber in diesem Zustande verändert die Cuminocyminsäure ihre physikalischen Eigenschaften, indem sie nach der Einwirkung der Schwefelsäure sich auf einige Augenblicke in der Auflösung in Wasser erhalten kann. In den Reactionen, welche sie hervorzubringen fähig ist, stimmt sie mit denen der Umbellin- und Cyminsäure überein.

Das flüchtige Oel des gemeinen Kümmels *(Carum carvi)* oxydirt wie die vorhergehenden Oele, erzeugt ebenfalls Essigsäure und zu gleicher Zeit noch eine andere Säure, welche der Verf. aber noch nicht hat isoliren können, weil sie grösstentheils durch die Chromsäure zerstört wird.

Das flüchtige Oel des Zimmts verwandelt sich unter Einfluss des oxydirenden chromsauren Gemisches in Benzoësäure und Essigsäure *.

Das flüchtige Oel von Rainfarrn (*Tanacetum vulg.*), durch eine Chromsäureauflösung oxydirt, giebt eine nicht unbedeutende Menge Campher, welcher ganz identisch mit dem Lorbeercampher ist. Ist dieser Campher in dem Oele fertig gebildet enthalten, oder ist er ein Produkt der Oxydation?

---

* Bei der Oxydation des Zimmtöles durch die Chromsäure bildet sich ausser der Benzoësäure eine bedeutende Quantität von reinem Benzoylwasserstoff. (R. F. M.)

— eine Frage, welche noch zu beantworten übrig bleibt. (*Comptes rendus XIII. p.* 433. *durch J. f. pr. Chem. XXV. p.* 55—60.)

Wackenroder über die Reduction der Eisenoxydsalze durch organische Säuren.

Es ist bekannt, dass die flüchtigen, einbasischen stickstofffreien organischen Säuren weder das essigsaure Eisenoxyd zu Oxydul, noch das Eisenchlorid zu Chlorür reduciren. Eine Ausnahme macht die Oxalsäure, wie schon längst bekannt ist. Die Reduction erfolgt aber nicht blos durch Sonnenlicht, sondern auch durch Erhitzung und zuweilen schon bei gelinder Erwärmung. Die Ameisensäure erzeugt beim Kochen mit Eisenchlorid indessen auch eine kleine Menge von Chlorür.

Die nichtflüchtigen, mehrbasischen stickstofffreien organischen Säuren wirken dagegen sämmtlich reducirend auf das Eisenoxyd und Eisenchlorid, und zwar entweder erst mit Beihülfe von Wärme, oder schon momentan in der Kälte.

1) Die Aepfelsäure, Chinasäure, Citronensäure, Traubensäure, Weinsäure und Schleimsäure für sich und noch mehr in ihren Verbindungen mit Alkalien desoxydiren das Eisenoxyd erst dann, wenn sie mit demselben oder den Salzen desselben gekocht werden. Jedoch schreitet die Desoxydation nicht bis zur völligen Zerstörung des Oxyds vor, sondern es entsteht nur Oxydoxydul, so dass man zu der Vermuthung kommen möchte, es entständen unveränderliche Doppelsalze von Oxyd- und Oxydulsalzen, vergleichbar dem Eisencyanidcyanür.

Was aus den organischen Säuren, insbesondere aus der Weinsäure in Folge der Aufnahme von Sauerstoff aus dem Eisenoxyd werde, muss vorläufig unbeantwortet bleiben. Eine Gasentwicklung während der Reduction des Eisenoxyds hat W. niemals wahrnehmen können.

2) Die leicht veränderlichen, unter sich sehr ähnlichen Säuren, die Gallussäure, Eichengerbsäure, Catechusäure und Huminsäure wirken aber mit grosser Energie auf das Eisenoxyd und Eisenchlorid ein. Sie bedürfen dazu nicht die Unterstützung der Wärme, und können, wenigstens die Gallussäure, das Eisenchlorid vollständig zu Chlorür reduciren. Die gefärbten Verbindungen, welche aus Eisenoxydsalzen durch diese Säuren gefällt werden, enthalten stets Eisenoxydoxydul *. Die Schnelligkeit der Reduction er-

---

* Daher ist auch S. 10 dieses Jahrgangs Z. 4 v. o. Eisenoxydoxydul zu lesen. D. Red.

sieht man daraus, dass, wenn einer verdünnten, mit Kaliumeisencyanid versetzten Eisenchloridlösung nur eine sehr kleine Menge einer der obigen Säuren hinzugefügt wird, sogleich eine blaugrüne Färbung der Flüssigkeit oder auch ein dunkelblauer Niederschlag entsteht. Man erkennt hieran sofort auch den Ursprung von Eisenoxydul in dem Raseneisenstein. — Wenn man die dunkle Farbe der Niederschläge, welche diese Säuren mit Eisensalzen hervorbringen, hauptsächlich dem Eisenoxydul zuschreiben muss, so entstehen jedoch auch zuweilen gefärbte Verbindungen, in denen vielleicht nur Eisenoxydul enthalten ist. So namentlich, wenn man die Alkalisalze dieser Säuren mit frischer Eisenvitriollösung vermischt; oder wenn man ein Eisenoxydulsalz mit der organischen Säure und zugleich mit einem neutralen essigsauren Alkali versetzt.

Die von der Mekonsäure bewirkte intensiv rothe Färbung der Eisenoxydsalze dürfte ebenfalls mit einer Veränderung des Eisenoxyds zusammenmenhängen. Indessen entsteht doch erst nach längerer Zeit ein blauer Niederschlag, wenn man der gerötheten Eisenchloridlösung Kaliumeisencyanid hinzugefügt hat. (*Arch. der Pharm. XXVIII. p.* 194—197.)

Ludewig über Galbanum.

Bekanntlich ging die ältere Meinung über den Ursprung dieses Gummiharzes dahin, dass man solches dem *Bubon gummiferum L.*, *Ferula galbanifera Com. Hort.*, zuschrieb, welche Pflanze im südlichen Afrika einheimisch, und so wie die ihr nahe verwandte Art *Bubon galbanum L.*, *Ferula galbanifera Herm.*, ziemlich häufig in den botanischen Gärten Europas vorkommt; aber da dieselben nicht den geringsten Geruch nach Galbanum besitzen, so ergiebt sich zur Genüge die Unhaltbarkeit der Meinung.

Mit mehr Wahrscheinlichkeit schreibt man diese Drogue der *Ferula galbanifera* Lobel zu; er erzog diese Pflanze aus dem Samen, welcher sich oft in manchen Sorten des Galbanums vorfindet; doch ist es nicht anzunehmen, dass alles Galbanum diesen Ursprung habe, sondern ein Theil könnte wohl von *Galbanum officinale* Don. herkommen, welche Pflanze in den neuesten Zeiten als Mutterpflanze angeführt wird und sich häufig in der Levante und Syrien vorfinden soll. Es fehlt aber über diesen Punkt noch Gewissheit und bedarf erst Untersuchungen an Ort und Stelle, um darüber mit Sicherheit urtheilen zu können.

Man unterscheidet im Handel drei Hauptsorten Galbanum:

1) Galbanum in Körnern (*Galbanum in granis*) ist unstreitig die beste Sorte, in unregelmässigen unzusammenhängenden oder zusammengebak-

kenen, aber leicht von einander zu trennenden Körnern, von der Grösse einer kleinen Erbse bis zu der einer Haselnuss, meistentheils tropfenförmig; von Farbe gelblich, mit einer Neigung ins Weissliche oder Grünliche. Der Geruch stark, durchdringend, eigenthümlich, nicht ganz unangenehm; Geschmack scharf, harzig, etwas bitter, sp. G. 1,212, erweicht zwischen den Fingern und zeigt auf dem Bruche schwachen Harzglanz.

2) Galbanum in Massen (*Galbanum in massis*) sind grosse Stücke von sehr abweichender Farbe, bald gelb, bald stark ins Grünliche übergehend, theilweise aus Körnern mit einer klebrigen Masse verbunden bestehend, wobei sich Haare und andere Unreinigkeiten vorfinden; oft findet man auch Stengel und Blattstiele eingeknetet. Der Geruch ist der erst erwähnten Sorte ähnlich, oft noch durchdringender, Consistenz viel weicher.

Diese beiden Sorten (Levantisches Galbanum) unterscheiden sich wesentlich von der

3ten Sorte, dem Persischen Galbanum. Diese Sorte weicht von der eben beschriebenen so auffallend ab, dass der Ursprung auf jeden Fall ein anderer sein muss. Es erscheint im Handel in grossen, in Thierhäuten oder Matten emballirten Klumpen, ist von Farbe bräunlich roth mit weissen Streifen, die Consistenz weich, ja so weich, dass es an der Luft bei gelinder Temperatur aus einander fliesst; sehr unrein, besonders findet man Bruchstücke von Stengeln; der Geruch ist von dem der vorhergehenden Sorte ganz abweichend, mehr durchdringend, unangenehm, oft an den Geruch der *Asa foetida* erinnernd, der Geschmack unangenehm harzig bitter.

Dass die letztbeschriebene Sorte einen andern Ursprung habe, scheint sich aus folgenden Punkten zu ergeben:

1) Die Farbe ist nie grünlich, sondern stets röthlich braun.

2) Der Geruch ist ganz abweichend charakteristisch, so dass derselbe nie zu verwechseln ist.

3) Die Waare erscheint immer viel unreiner im Handel und niemals in Körnern oder in der Gestalt des Levantischen Galbanums, auch sind die Stengelüberreste, welche eingeknetet sind, ganz anderer Art und viel dikker, und

4) Es wird von ganz anderen Orten, als jene Sorten, bezogen. Das Persische Galbanum erhalten wir immer von Astrachan und Orenburg, und es ist diese Sorte die von jeher in Russland angewandte, welche auch einen Gegenstand der Ausfuhr bildete; dahingegen das Levantische Galbanum hauptsächlich nach Triest und Marseille eingeführt, und erst in neuesten Zeiten in Russland bekannt, und in Gebrauch gezogen worden ist, weshalb es auch von diesen Orten bezogen wird. Als Beleg dazu diente eine in Petersburg

seit vielen Jahren lagernde Partie Levantisches Galbanum, welches hier gänzlich unbekannt war und deshalb von Niemand angewendet wurde, bis es vom Verf. zuerst als Levantisches Galbanum erkannt wurde, und beim Vergleichen mit einer aus Marseille erhaltenen Probe, sich als solches bestätigte, worauf es dann sogleich mit Vortheil verkauft wurde.

Es scheint überhaupt das Levantische Galbanum im allgemeinen in Europa mehr Anwendung und Beifall zu finden, da die Ausfuhr des persischen aus Russland fortwährend im Abnehmen ist. (*Arch. d. Pharm. XXVIII, p.* 231—234.

Wöhler über die Lithofellinsäure.

Auch der Verf. hat diese Säure beobachtet in einer Concretion, die er in einer Sammlung pathologischer Produkte auffand, aber leider ohne Bezeichnung des Ursprungs. Indessen kann man aus ihrer Farbe und dem ihr beigemengten, dem Gallenfarbstoff ähnlichen Körper schliessen, dass sie ein Gallenstein ist, und zwar jedenfalls von einem grössern, wahrscheinlich ausländischen Thiere. Sie wog 40 Grammen, hatte eine eiförmige Gestalt, eine hell bräunlich-grüne Farbe und Wachsglanz. Sie bestand aus einer grossen Anzahl dünner, leicht von einander ablösbarer Schichten von abwechselnd dunklerer und hellerer Farbe, ohne alles krystallinische Gefüge. Sie enthielt eine Art von länglichem Kern, eine dichte braune Substanz, die in der Hauptsache sich wie die übrige Masse des Steines verhielt, indessen nur halb schmolz und nach dem Verbrennen eine gelbliche Asche hinterliess, die alkalisch reagirte und phosphorsauren und kohlensauren Kalk mit Spuren von Eisenoxyd enthielt. Die eigentliche Masse des Steines schmolz sehr leicht, wie Wachs, stiess dabei weisse, schwach aromatisch, nicht brenzlich riechende Dämpfe aus und verbrannte mit leuchtender Flamme fast ohne Rückstand. In heissem Alkohol war sie, bis auf einen kleinen braunen Rückstand, vollständig löslich. Die Lösung hatte eine grünliche Farbe und setzte das Aufgelöste beim Erkalten, jedoch nur sehr langsam, in kleinen glänzenden, allmählig zu Rinden sich vereinigenden Krystallen ab. Durch wiederholte Auflösung in Alkohol und Behandeln mit Thierkohle wurde die Lithofellinsäure vollkommen farblos erhalten. Sie bildete, mit Ausnahme der geringen Menge färbender Materie, die ganze Masse des Steines.

Die Krystalle der Lithofellinsäure sind stets sehr klein. Unter dem Mikroskope erscheinen sie als klare niedrige sechsseitige Prismen mit gerade angesetzten Endflächen. Sie sind hart, leicht pulverisirbar, in Wasser un-

löslich, in bedeutender Menge löslich in heissem Alkohol, jedoch nur sehr langsam, und eben so langsam wieder heraus krystallisirend. Die Lösung reagirt sauer. In Aether ist sie nur wenig löslich. Sie schmilzt bei 205° C. und erstarrt, wenn man sie nicht darüber erhitzt hat, wieder krystallinisch, undurchsichtig. Wurde sie aber nur wenige Grade darüber erhitzt, so erstarrt sie zu einer klaren, glasigen, durchaus unkrystallinischen Masse, die durch Reiben stark elektrisch wird. Giesst man Alkohol darauf, so verbreiten sich plötzlich darin mit einer gewissen Regelmässigkeit eine grosse Anzahl feiner Sprünge, und lässt man eine selbst ganz dünne Schicht Alkohol darauf liegen, so fängt die Masse bald an, sich in ein Aggregat von regelmässigen Krystallen zu verwandeln. Der merkwürdigste Umstand aber, den diese glasige amorphe Lithofellinsäure zeigt, ist, dass nun ihr Schmelzpunkt um 100° niedriger ist als der der krystallisirten; sie schmilzt zwischen 105 und 110° zu einer zähen fadenziehenden Masse (s. weiter unten). In Alkohol aufgelöst, kann sie wieder krystallisirt erhalten werden. Erhält man sie längere Zeit bei einer gewissen, noch näher zu bestimmenden Temperatur über ihrem Schmelzpunkte flüssig, so erstarrt sie bisweilen bei dieser Temperatur wieder krystallinisch. — An der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, verflüchtigt sie sich in weissen Dämpfen von schwachem aromatischem Geruch. Sie verbrennt mit leuchtender russender Flamme.

In kaustischem und kohlensaurem Ammoniak ist die Lithofellinsäure leicht löslich. Beim Verdunsten bleibt sie ammoniakfrei zurück. Die Lösung fällt nicht die Kalk- und Barytsalze. In kaustischem Kali ist sie leicht und in grosser Menge löslich. Gesättigt ist die Lösung nur schwach alkalisch und hinterlässt beim Verdunsten eine klare gummiähnliche Masse, die in Wasser leicht löslich, in Kali unlöslich ist. Die Lösung wird durch Salmiak milchig. Säuren bilden darin einen weissen dicken, wie geronnenen Niederschlag, der aber bald zusammensinkt, pulverig wird und nach dem Trocknen weiss und erdig aussieht. Unter dem Mikroskope sieht man, dass er durchaus nicht krystallinisch ist, sondern aus sehr kleinen durchsichtigen Kügelchen besteht. Er ist offenbar die amorphe Varietät der Lithofellinsäure; auch schmilzt er schon bei 105°. In der Concretion ist sie in derselben Form enthalten.

Die Lösung des gesättigten Kalisalzes giebt mit neutralen Silber- und Bleisalzen weisse Niederschläge, die beim Erhitzen der Flüssigkeit weich und pflasterartig werden. Das Bleisalz schien ein anderthalb-basisches zu sein. Es gab 32 p. c. Bleioxyd; nach der Rechnung musste es 32,8 geben. Ein Bleisalz dagegen, welches mit der gesättigten Auflösung der Säure in Ammoniak erhalten war, schien hauptsächlich aus dem zweifach-basischen zu

bestehen. Es gab 41,45 p. c. Bleioxyd; nach der Rechnung musste es 39,5 geben.

Das Silbersalz löste sich beim Auswaschen fortwährend auf. Die Lösung setzte beim Abdampfen eine faltige Haut, wie Rahm auf Milch, ab und trocknete, ohne zu krystallisiren ein. Das krystallisirte Salz, dessen Ettling und Will erwähnen, hat W. auf diese Weise nicht erhalten. Es ist denkbar, dass sich die beiden Zustände der Säure in den Salzen erhalten, und dadurch Salze von zweierlei Eigenschaften hervorgehen. Was sich vom amorphen Silbersalz nicht aufgelöst hatte, gab 25,0 p. c. Silberoxyd.

Die Lithofellinsäure ist in concentrirter Schwefelsäure löslich; durch Wasser wird die Lösung milchig getrübt. Sie ist ferner in grosser Menge in concentrirter Essigsäure löslich; beim freiwilligen Verdunsten bleibt sie krystallisirt zurück.

Der Verf. hat von der kryst. Lithofellinsäure zwei Analysen gemacht.

C	70,83	71,09	40	70,83
H	10,60		72	10,48
O	18,57		8	18,69
	100,00			100,00

Das heisst, die krystallisirte Säure ist $= C_{40} H_{70} O_7 + aq.$, und das Atomgew. der wasserfreien $= 4171$. Nach der einen Analyse, welche Ettling und Will von dem Silbersalze gemacht haben, ist das Atomgew. $= 4212$, nach der zweiten 4276. Für die krystallisirte Säure berechnen sie aus ihren Analysen die Formel $C_{42} H_{74} O_7 + aq.$, was für die wasserfreie Säure 4347,6 als Atomgew. voraussetzt. W. hält indessen die von ihm angenommene Formel für wahrscheinlicher, weil sie in der Anzahl der Kohlenstoffatome mit der der krystallisirten Harze übereinkommt, und die Lithofellinsäure in der That nach allen ihren Eigenschaften nichts Anderes als ein Harz ist. *(Gölting. gel. Anz.* 1841. *No.* 178 *u.* 179*).*

Grove über einige Elektro-Nitrogurete.

Unter Elektro-Nitrogureten versteht der Verf. stickstoffhaltige Metallverbindungen — analog dem sogenannten Ammoniumamalgam — die sich bei Elektrolysirung von Ammoniaksalzen unter Einwirkung verschiedener Metalle bilden.

Der erste Versuch betraf die Darstellung des sogenannten Ammoniumamalgams in fester Gestalt durchs Gefrieren. Eine Masse der Verbindung, die durch Eintauchen von Kaliumamalgam in Salmiak erhalten war, wurde

der starren Kohlensäure ausgesetzt, die auf gewöhnliche Weise durch Schwefeläther flüssig gemacht worden. Sie gefror mit Leichtigkeit, doch bei welcher Temperatur war nicht genau zu ermitteln. Im Moment der Gestarrung zog sie sich etwas zusammen, ohne irgend ein Gas auszugeben. Im starren Zustand liess sie sich zerbrechen, und ihr Bruch war sehr dunkelgrau, fast schwarz, einigermaassen dem von Gusseisen ähnlich, welches eine Zeit lang an der Luft gelegen hat. Sie hatte wenig oder keinen Metallglanz, und beim Aufthauen gab sie Ammoniak, Wasserstoff und Stickstoff.

Der nächste Versuch, eine starre Ammoniak-Verbindung zu erlangen, bestand darin, dass man eine ungemein leichtflüssige Legirung aus Quecksilund Newton's schmelzbarem Metall bildete. Man erhielt eine, die bei gewöhnlicher Temperatur fest war, und bei 86° F. schmolz. Diese machte man in einer mässig erwärmten Ammoniaklösung zur Kathode einer Volta'schen Batterie. Sie blieb vollkommen unverändert, und gab die Gase, wie es eine starre Kathode gethan haben würde. Es schien nun möglich, dass, wenn man die Lösung eines Ammoniaksalzes elektrolysirte und zur Anode ein oxydirbares Metall nähme, dieses sich lösen und an der Kathode, vereint mit dem freiwerdenden Stickstoff und Wasserstoff, reducirt werden würde, und so eine permanente Verbindung entstehen möchte. Zu dem Ende ward erfordert, dass das Oxyd oder Chlorid des Metalls leicht reducirbar, löslich in Ammoniaksalzen und nicht fällbar von ihnen sei. Blei, Eisen und Platin gaben demnach wenig Hoffnung auf Erfolg, und dies bestätigte sich auch durch einen Versuch. Zinn war ebenfalls unwirksam, wegen der Menge des gebildeten unlöslichen Oxyds und Oxydchlorids. Indess sammelte sich doch mit diesem Metall eine kleine Menge einer dunkelgrauen schwammigen Masse an der Kathode, die indess bald von der Lösung zerstört ward. Ganz anders waren jedoch die Resultate mit Zink, Kupfer und Kadmium, und die dabei gebildeten Verbindungen und die Methoden zur Bildung derselben beschreibt nun Gr. einzeln.

Einen langen Glaskasten füllte man mit destillirtem Wasser, und legte darein mehre Stücke Salmiak. An den beiden Enden des Kastens tauchte man in diese Flüssigkeit, getrennt durch eine Mauer von Salmiakkrystallen, einen Platindraht als Kathode, und ein an einem Platindraht hängendes Stück destillirten Zinks als Anode einer Säule von sechs Zink-Platin-Elementen, die mit verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure geladen waren. Alsbald bildete sich um die Kathode eine schwammige Masse, bestehend, wie es schien, aus einem Wulst von Blättern und Facetten, an Farbe und Glanz dem Graphit ähnlich, die bei zunehmender Grösse aufstieg und schwamm.

Nachdem sich eine hinlängliche Menge von diesem Schwamm gebildet hatte, wurde er sanft abgenommen, auf ein Filtrum gebracht, gut mit destil-

lirtem Wasser gewaschen, auf einem Sandbade bei mässiger Wärme getrocknet (wobei er keinen Ammoniakgeruch aushauchte) und nun durch Reiben zwischen Lagen von Fliesspapier getrocknet. So getrocknet und gepulvert, hatte er noch dieselbe Farbe, keinen Metallglanz, ein spec. Gewicht $= 4,6$, leitete Elektricität und verhielt sich gegen Säure genau wie metallisches Zink; allein das von ihm in verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas war mit etwas Stickgas gemengt, und, wenn diese Lösung mit Aetzkali übersättigt ward, entwickelte sie keinen Ammoniakgeruch.

Fünf Gran der wohlgetrockneten Substanz wurden in eine enge, retortenförmig gekrümmte Röhre gebracht und durch eine Weingeistlampe bis zur Rothgluth erhitzt. Sie gaben ein permanentes Gas, welches bei dem ersten Versuch über frisch ausgekochtem Quecksilber, bei den späteren aber, als kein Ammoniak darin entdeckt werden konnte, über Wasser aufgefangen wurde. Folgendes ist das Resultat von vier Versuchen, bei denen die Luft in der Röhre zuerst durch Erhitzen einer von der Substanz entfernten Stelle verdünnt und theilweise ausgetrieben wurde. Fünf Gran gaben:

Versuch	1.	2.	3.	4.	Mittel.
Kubikzoll	0,7	0,75	0,76	0,72	0,73.

Dies Gas wurde durch Verpuffung untersucht in einem Eudiometer, welcher in sofern von denen Volta's und Henry's abwich, dass es versehen war mit einer Schnur von Platindraht, die nach Belieben durch einen schwachen Volta'schen Strom zum Glühen gebracht werden konnte. Das aus der Zink-Verbindung getriebene Gas mit ein Achtel Sauerstoff vermischt und verpufft, hinterliess fünf Achtel, und der Rückstand erlitt durch Sauerstoff oder Wasserstoff keine weitere Verminderung, sondern zeigte all die negativen Eigenschaften von reinem Stickgas. Aus mehren Untersuchungen successiver Portionen ergab sich, dass das Gas ein Drittel bis ein Viertel Wasserstoff enthielt, und die letzte oder die in der Retorte zurückgebliebene Portion hinterliess bei Verpuffung mit Sauerstoff einen sehr geringen Rückstand. Da die zuletzt entwickelten Portionen einen grösseren Antheil Wasserstoff enthielten als die ersten, so erhellt, dass das Stickstoff bei einer niedrigeren Temperatur als der Wasserstoff entbunden ward. Der Rückstand in der Retorte war an Farbe unverändert, hatte aber sein Volum verringert, und an der Biegung der Röhre sass etwas Thau.

Kadmium wurde demselben Process als das Zink unterworfen; seine Elektrolyse wich jedoch von der des Zinks etwas ab. Bei dem letzteren Metall war die Lösung während der ganzen Zeit vollkommen klar, ohne dass sich ein Niederschlag bildete. Beim Kadmium aber wurde, nach kurzer Zeit, das wasserhaltige Oxyd durch das an der Kathode gebildete Ammoniak ge-

fällt; doch wurden die der Kathode benachbarten Antheile des Niederschlags durch den Ueberschuss des Ammoniaks wieder gelöst und durch den VOLTA'schen Strom wieder reducirt. Der Schwamm vergrösserte sich rasch, zusehends, war sehr dunkel bleigrau, ins Schwarze neigend und sehr dem Quecksilber-Ammoniak-Amalgam ähnlich. Er besass nicht das halb-krystallinische Ansehen des Zinkschwamms, wohl aber, wenn er zwischen Glas gepresst worden, einen Bleiglanz und sehr das Ansehen eines Amalgams. In der Flüssigkeit gelassen, zog er sich zusammen und nahm eine hellere Farbe an, wahrscheinlich von der Reaction gelösten Chlors. Die zu untersuchenden Portionen wurden deshalb sogleich herausgenommen und in destillirtes Wasser gebracht. Das spec. Gewicht war = 4,8, und auf dieselbe Weise wie das Zink-Produkt untersucht, gaben vier Versuche an permanentem Gase:

Versuch	1.	2.	3.	4.	Mittel.
Kubikzoll	0,25	0,18	0,20	0,20	0,207.

Bei Untersuchung zeigte sich dieses Gas jedoch frei von Wasserstoffgas. Der Rückstand in der Retorte war gelblichgrün und mit Kügelchen von destillirtem Kadmium gemischt.

Kupfer, eben so elektrolysirt, gab eine hellblaue klare Lösung, in welcher, an der Kathode, ein schön purpurfarbenes od. vielmehr chocoladebraunes Gerinnsel entstand. Dies schwamm oft, aber nicht immer, auf der Flüssigkeit. Sein spec. Gewicht war = 5,9. Fünf Gran erhitzt, gaben an permanentem Gase:

Versuch	1.	2.	3.	4.	Mittel.
Kubikzoll	0,13	0,10	0,09	0,11	0,107.

Auch dieses Gas enthielt kein Wasserstoffgas, sondern bestand ganz aus Stickstoff. Der Rückstand in der Retorte war aus dem Chocoladefarbenen in Roth übergegangen, und besass alle Eigenschaften von reinem Kupfer.

Man versuchte nun Nickel und Silber mit salpetersaurem Ammoniak und Gold mit salzsaurem Ammoniak. Mit Nickel bildete sich eine sehr geringe, nicht zur Analyse hinreichende Menge der schwammförmigen Masse: und beim Silber hielt das Gefahrvolle des ammoniakalischen Niederschlags ab, denselben zu sammeln. Um eine ähnliche Verbindung von Gold zu erhalten, mischte man dessen Chlorid mit einer Salmiaklösung und elektrolysirte sie mittelst Platin-Elektroden, getrennt durch eine Scheidewand von Pfeifenthon, um die Reaction des Chlors abzuhalten. Es bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der nicht obenauf schwamm und wenig Zusammenhalt besass.

In allen diesen Verbindungen bleibt die Menge des Stickstoffs weit unter dem aequivalenten Verhältniss, und häufig bemerkt man in dem Schwamm Farbenabstufungen, und findet dann eine geringere Menge Stickstoff in der Verbindung. Diese Abstufungen sind etwas schroff, so dass die Masse wie

geschichtet aussieht, gleich aufgerolltem Thon von verschiedener Farbe. Die Mittelwerthe stammen von Portionen von tiefster Farbe her. Eine Verstärkung der Kraft (der Säule) vertieft die Farbe nicht über einen gewissen Punkt, ob aber bei sehr starker Kraft sich mehr Stickstoff mit den Metallen verbinde, konnte noch nicht untersucht werden. Es ist bemerkenswerth, dass die von den Metallen aufgenommenen Stickstoffmengen in Verhältniss der Verwandtschaft derselben zum Sauerstoff stehen — vielleicht wieder ein Beweis dafür, dass der Stickstoff eigentlich ein Oxyd sei.

Den Wasserstoff in diesen Verbindungen hält der Verf. für nur beigemengt, also auch das sogen. Ammoniumamalgam nur für ein durch absorbirtes Wasserstoffgas aufgetriebnes Stickstoffquecksilber. *(Pogg. Ann. LIV. p.* 101—110.)

Ueber Harnstoff und Gallenbestandtheile im Blute, von J. Fr. Simon.

Der Verf. wies in dem Blute solcher Kranken, die an Bright'scher Nierendegeneration litten, stets Harnstoff auf die Weise nach, dass er 2—3 Unzen des Blutes mit Alkohol fällte, das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdampfte, wieder mit absol. Alkohol behandelte u. s. f., bis sich das Extract klar in Alkohol löste. Dann wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, das Fett abfiltrirt, das Filtrat verdampft, der Rückstand mit kalter Salpeters. gemischt und unter dem Mikroskope dann die Bildung der rhombischen Tafeln des salpeters. Harnstoffs, die sich mannichfach gruppiren und stets in Alkohol völlig löslich sind, beobachtet.

Im Blute einer Cholerakranken fand sich so viel Harnstoff, dass derselbe schon ohne Behandlung mit Salpeters. aus dem Alkoholextracte in Nadeln krystallisirte, die unter dem Mikroskop deutlich erkennbar waren. Dasselbe enthielt zugleich Biliverdin und so viel Bilin, dass der Verf. durch Behandlung des Alkoholextracts mit Schwefels. sich deutliche Tröpfchen von Bilifellinsäure abscheiden sah. Das ganze untersuchte Cholerablut enthielt in 1000 Theilen: 750,530 Wasser, 2,470 Fibrin, 5,434 Fett, 114,114 Albumin, 106,529 Haematoglobulin, 10,631 Extractivst., Salze, Harnstoff, Gallenbestandtheile. 100 Th. Serumrückstand enthielten 5,41 feuerbeständige Salze.

Das Blut eines Icterischen fand der Verf. reich an Biliphaein, so dass das Serum blutroth erschien; auch fand sich etwas Gallenharz, aber weder Bilin noch Bilifellinsäure.

In gesundem Kalbsblute wies der Verf. Harnstoff auf folgende Weise nach: Die gesammte Blutmenge, 15—16 Pfd., wurde mit mehrern Quart Alkohol zusammengerührt, durch ein Tuch colirt, die abgelaufene und abge-

presste Flüssigkeit nochmals mit Alkohol behandelt, darauf die spirituösen Flüssigkeiten z. Th. abdestillirt, der Rückstand zur Syrupsdicke verdunstet, abermals mit Alkohol von 0,85 behandelt, das Filtrat abermals verdunstet und nun wiederholt mit absolutem Alkohol behandelt, bis sich der Rückstand klar in Alkohol löste. Die durch absoluten Alkohol verdünnte Flüss. wurde nun mit etwas verd. Schwefels. und viel absol. Alkohol so lange versetzt, bis alle an Fettsäure und Milchs. gebunden gewesenen Basen als schwefels. Salze gefällt waren; nach mehrtägigem Stehen wurde filtrirt, das Filtrat durch kohlens. Baryt von Schwefels. befreit, abermals filtrirt, verdampft und durch Wasser Fett und Fettsäuren abgeschieden. In dem Verdampfungsrückstande der wässrigen Flüssigkeit liess sich durch Salpeters. unter dem Mikroskop der Harnstoff noch nicht deutlich nachweisen. Man liess nun den grössten Theil des mit Salpeters. versetzten Extractes unter einer Glocke über Schwefels. eintrocknen, übergoss den Rückstand mit Alkohol, liess die alkoholische Lösung freiwillig verdampfen und brachte den Rückstand unter das Mikroskop, wo jetzt der salpeters. Harnstoff deutlich erkannt werden konnte. — Versetzte man das Alkoholextract des Kalbsblutes mit Kochsalzlösung, so erschienen bei der Krystallisation theils Würfel, theils Octaeder, wie denn überhaupt das octaedrische Krystallisiren des Kochsalzes nicht als sicheres Zeichen für Harnstoff angesehen werden darf, da es auch durch andere extractive Materien bedingt werden kann. (*MUELLER's Archiv.* 1841. *pag.* 454 — 458.)

Kleinere Mittheilungen.

Das berüchtigte *vomitif-purgatif* v. LEROY, eins der vielen französischen Geheimmittel, besteht aus zwei Flaschen, die eine mit *vomitif*, die andere mit *purgatif* bezeichnet; erstere enthält eine durch Kandis gefärbte Auflösung von Brechweinstein in weissem Weine, von der Stärke, dass ein Esslöffel 4—5 Gran *Tart. emet.* enthält; in der zweiten Flasche ist eine Jalappentinctur enthalten, von der Stärke, dass in einem Esslöffel 25—30 Gran *resina Jal.* aufgelöst sind. Es lässt sich denken, wie viel Unheil durch diese Dinge gestiftet worden ist. (*Annal. der Staatsarzneik.* 1841. *S.* 734.)

Die *médecine noire,* ein beliebtes französisches Geheimmittel enthält nur Tamarinden, *follicul. Senn.*, Glaubersalz und Manna, also eine Art Wienertränkchen. (*Annal. der Staatsarzneik.* 1841. *S.* 734.)

Krystallform des schwefels. Silberoxyds. Nach PIRWITZ krystallisirt dieses Salz nur dann in weissen glänzenden Nadeln, wenn man seine Lösung abdampft; man erhält es aber in Octaedern, wenn man chemisch reines Silber mit conc. Schwefels. bis zur Saturation kocht und das

nach dem Erkalten zu einer nadelförmigen krystallinische Masse erstarrte Salz leicht bedeckt an einem dunkeln Orte stehen lässt. (*Arch. d. Pharm. XXVIII. S.* 194.)

Reinigung des Lakritzensafts, nach MÖHLENBROCK. Der Verf. empfiehlt eine Abänderung der Methode von BARTELS (C. 1838. S. 893); er lässt den durchlöcherten Boden ganz weg, legt unten in das Fass eine Schicht Stroh bis $\frac{1}{2}''$ über den Ablasshahn, füllt das Fass dann mit Lakrizzenstangen voll und giesst Wasser auf. Nach 48 St. wird abgezapft, vorsichtig neues W. aufgegossen, nach 24 St. wieder abgezapft und dies wiederholt, bis das W. fast farblos durchgeht. Man consumirt so im Ganzen das $1\frac{1}{2}$fache Gewicht des Lakritzensafts an Wasser. Der Rückstand giebt selbst beim Zerrühren mit Wasser nach dem Absetzen nur eine wenig gefärbte Flüssigkeit. (*B. R. XXIII. p.* 198—200.)

Darstellung und Anwendung des Elaterins nach BIRD. Der Verf. zieht das Elaterium mit kochendem Alkohol aus, dampft die grüne Tinctur zur Trockne ab, zieht das Chlorophyll aus dem Extracte durch verdünnte Kalilauge aus und reinigt das zurückbleibende weisse Elaterin durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Es bildet weisse, in W. nicht, in Alkohol ziemlich gut, in Aether schwer lösliche Prismen; die Lösungen schmecken bitter und werden durch W. gefällt. Verd. Säuren und Alkalien wirken nicht auf das Elaterin. Die Substanz wirkt schon in der Gabe von $\frac{1}{16}$ — $\frac{1}{8}$ Gran purgirend (ohne Kolik), häufig auch Brechen erregend. BIRD giebt das Elaterin entweder in alkoholischer Lösung (gr. j in ʒj *spir. Vin. rectif.*) oder im Pulver mit *Cremor tartari* verrieben. (*B. R. XXIII. p.* 222—225.)

Darstellung des *Spirit. nitrico-aethereus*, nach Dr. GEISELER. Man mischt 24 Unz. Alkohol von 0,840 mit 4 Unzen engl. Schwefels., lässt es 8 Tage stehen und giesst es dann in einem Kolben über $4\frac{1}{2}$ Unz. trocknen Salpeter, legt Helm und Vorlage an und zieht bei gelindem Feuer 20 Unzen Flüss. über, die man dann über Magnesia rectificirt. Man kann ohne Nachtheil in diesem Falle kupferne Blasen und zinnerne Kühlgeräthschaften anwenden. Das Präparat hat einen nicht sehr wechselnden Aethergehalt. Mischung von Salpeteräther und Alkohol kann keinen offic. *Spir. nitr. aeth.* geben, da dieser auch Aldehyd enthält. Aufbewahrung über Magnesia ist unpraktisch, da sie stets zu Zersetzung und Bildung von salpetrigs. Magnesia Veranlassung giebt. (*Arch. d. Pharm. XXVIII. p.* 60—62.)

Tartarus natronatus wird nach MOHR sehr ökonom. aus Weinstein, Potasche und Chilisalpeter dargestellt. Man sättigt den Weinstein mit Potasche, setzt die erforderliche Menge rohen Chilisalpeter zu, lässt etwas absetzen, filtrirt und krystallisirt. Die Salpeterkrystalle werden mechanisch abgeschieden und das Seignettesalz durch Umkrystallisiren gereinigt. Auf 19 Th. Weinstein sind circa $8\frac{1}{2}$ Chilisalpeter erforderlich. (*B. R. XXII. pag.* 135—136.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Literarische Anzeige.

Dr. W. Artus, Professor an der Universität Jena, Repetitorium und Examinatorium über die pharmaceutische Chemie. Nebst einem Anhange über den Gebrauch der Reagentien für Apotheker und Aerzte, die sich zum Staatsexamen vorbereiten wollen. 4. Weimar, bei *Voigt* 1842. 1 Thlr. oder 1 Fl. 48 Kr.

Ein Werk, welches in der hier gewählten Einrichtung über das Gesammtgebiet der pharmaceutischen Chemie, mit vielem Fleisse bearbeitet und eine so schnelle und zweckmässige Uebersicht, als dieses gewährt, hat bis jetzt noch immer gefehlt und wird, wie hier nach dem allerneuesten Standpunkte bearbeitet und aus der Hand eines sowohl durch seine Lehrerthätigkeit, als durch seine Schriften, von denen wir nur sein *leicht fassliches Handbuch der Pharmacie*, worüber die günstigsten Beurtheilungen erschienen sind, erwähnen wollen, rühmlichst bekannten Verfassers, höchst willkommen sein.

Anzeige.

Pharmaceuten, welche, ihrer Studien und event. Prüfungen wegen, sich nach Berlin begeben wollen, finden in dem dortigen pharmaceutischen Institute jeder Zeit, insbesondere aber *Ostern* und *Michaelis* im Jahre freundliche Aufnahme, und werden ihnen die Bedingungen zur Aufnahme, welche mehre, den Eintritt in die Anstalt wesentlich erleichternde Aenderungen erfahren haben, auf portofreie Briefe gern mitgetheilt werden.

Prof. Dr. *Lindes.*

Anerbieten. Mehrere gut empfohlene Pharmaceuten können unter den von mir im Decemberheft des Archivs angegebenen Bedingungen Stellen erhalten, durch

M. Freund, Apotheker.

Saalfeld in Thüringen den 20. Januar 1842.

☞ Mehrfachen Anfragen entgegenzukommen, will ich hiermit bemerken, dass ich mich fortwährend mit der *theoretischen* und *praktischen Ausbildung der Pharmaceuten* beschäftige und ersuche daher diejenigen, welche an diesem Unterrichte Theil zu nehmen wünschen, sich bei mir zu melden.

Jena den 9. Januar 1842.

Dr. *Wilibald Artus*,
Professor an der Universität Jena.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

5. Februar 1842. №. 6.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber das Verhalten des Kamphers zu Chlor, Jod und Brom, von Claus, Prof. in Casan.

In Bezug auf die nachstehende Arbeit bitten wir die darin öfters erwähnten Abhandlungen von Deville (Centralbl, 1840. p. 865) Walter (Centralbl. 1840. p. 130) und Delalande (Centralbl. 1841. p. 243) zu vergleichen. Der Verf. erwähnt auch selbst noch der vorläufigen Mittheilung von Laurent in den *Comptes rendus*, die ohne alle Details erwähnt, dass L. ein Kampherbromür C_{20} H_{32} O_2 B_{24} dargestellt habe, welches bei der Zersetzung Br_2 H_2 und C_{20} H_{30} O_2 B_{22} gebe; Angaben, die der Verf wegen der Zersetzbarkeit des Bromkamphers nur für unzuverlässig hält.

Zu den Elementaranalysen wählte der Verf. vorzugsweise das Verfahren von Hess, welches ihm genauere Resultate gab, als das Liebig'sche. Er bediente sich jedoch einer Porzellanröhre und zur Erhitzung nicht der Lampe, sondern des Liebig'schen Ofens. — Das neue Kohlenstoffatomgewicht und die Absorptionsapparate von Dumas waren dem Verf. noch nicht bekannt, als er seine Arbeit machte. Er meint indess, dass sein Kohlenstoffverlust, allein im Verluste des Kaliapparates und etwas unabsorbirter Kohlensäure liegend, nicht über $\frac{1}{4}$ p. c. betragen haben könne, während sich bei Berechnung der Analysen nach dem neuen Kohlenstoffatomgewichte ein Verlust von einem ganzen p. c. ergiebt. Er wird indess bei spätern Versuchen das neue Atomgewicht von Dumas und auch dessen Absorptionsapparate benutzen, daher seine Chlorcalciumröhre durch den Dumas'schen Wasserab-

sorptionsapparat ersetzen, dem LIEBIG'schen Kaliapparate aber einige mit feuchten Kalistücken erfüllte Röhren zufügen. Die Absorptionsröhre von DUMAS ist nach ihm auch ein sehr gutes Mittel zu Beurtheilung des Ganges der Verbrennung. Ist die Verbrennung nämlich vollständig, so bleibt das mit Schwefels. befeuchtete Bimssteinpulver unverändert, bei der geringsten Spur unverbrannter Produkte färbt sich der vordere Theil roth.

Verhalten des Kamphers zum Chlor. Es wurden Flaschen mit trockenem Chlorgase angefüllt, in diese zerriebener Kampher gethan und so dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Nach Verlauf von einigen Wochen wurde der Kampher heraus genommen; er war etwas gelblich gefärbt, hatte ein wenig Chlor absorbirt, jedoch sonst keine wesentliche Veränderung erlitten. Wendet man sehr feuchtes Chlorgas an, so bildet sich Salzsäure und ein Theil des Kamphers verwandelt sich in flüssigen salzsauren Kampher.

Man leitete trockenes Chlorgas durch schmelzenden Kampher (+ 170° C.). Hierbei verflüchtigte sich der K. ohne bemerkbare Zersetzung.

Einige Chloride zersetzen jedoch den Kampher sehr leicht. Erhitzt man nämlich ein Gemenge von Sublimat und K. in einer Glasröhre, so entwickelt sich Salzsäure, man nimmt einen terpentinähnlichen Geruch wahr, und in der Röhre bleibt eine schwarzbraune Masse, welche nach dem Ausziehen mit Alkohol, Kalomel und eine kohlige Substanz hinterlässt. Noch kräftiger wirkt das Antimonsuperchlorid ein. Bei gewöhnlicher Temperatur wird der K zwar wenig davon afficirt, erwärmt man aber ein Gemenge beider Substanzen im Wasserbade, so beginnt, mit dem Sieden des Wassers, eine heftige Reaction, unter starkem Aufschäumen und plötzlicher Entwicklung einer grossen Menge Salzsäuregas. Sonst bildet sich nichts Gasförmiges und Flüchtiges. Nach Beendigung der sehr rasch erfolgten Zersetzung ist der Kampher in eine rothbraune dicke Masse verwandelt, gemengt mit Chlorantimon und Salzsäure. Sie wurde mit Wasser geschüttelt, wobei basisches Chlorantimon mit braungrauer Farbe niedergeschlagen und Salzsäure mit etwas Chlorantimon gelöst wurde. Die Lösung enthielt nichts Organisches, sondern das Zersetzungsprodukt des K. befand sich in dem Niederschlage. Dieser wurde, nach dem Auswaschen, mit Alkohol bis zur völligen Erschöpfung extrahirt. Die alkoholige Lösung liess nach dem Abdampfen ein eigenthümliches, weiches Harz zurück, das einen sehr angenehmen aromatischen, keineswegs kampherartigen Geruch und einen scharfen kratzenden Geschmack besass. Beim Erhitzen dieses Harzes entwickelt sich Salzsäure, es destilliren anfangs farblose, dann gefärbte, ölartige, wohlriechende, pfefferartig schmeckende Flüssigkeiten über, und es bleibt zuletzt eine kohlige, voluminöse, glänzende Substanz zurück. Weiter habe ich dieses Zersetzungsprodukt des K. nicht untersucht. Der früher erwähnte Niederschlag

des basischen Chlorantimons war noch grau gefärbt. Er wurde nun noch mit Aether extrahirt und eine dunkelbraune ins Grünliche schillernde Tinctur erhalten, welche nach dem Verdunsten einen andern harzartigen schwarzbraunen Körper hinterliess.

Wird in eine alkoholische Kampherlösung Chlor geleitet, so erfolgt sehr rasche Zersetzung, diese beschränkt sich aber grösstentheils auf den Alkohol, doch wird dabei auch der Kampher, wenn gleich sehr langsam, angegriffen. Es ist jedoch sehr schwer die Zersetzungsprodukte des Alkohols von denen des K. zu trennen.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es endlich den K. so zu zersetzen, dass ohne Abscheidung von Kohlenstoff, der Wasserstoff desselben stufenweise vom Chlor ersetzt wurde.

In einer Unze Phosphorsuperchlorür wurden 3 Unzen K. gelöst. Die Auflösung erfolgte ungemein leicht und das Ganze stellte eine farblose, ziemlich dünne Flüssigkeit dar. Durch diese wurde 24 Stunden hindurch Chlor geleitet. Die Einwirkung war anfangs unter Erwärmung und starker Entwicklung von Salzsäure sehr energisch, doch nach Verlauf von einigen Stunden schon wurde sie bedeutend schwächer, so dass man den Zersetzungsact durchs Erwärmen der Flüssigkeiten unterstützen musste. Zuletzt war die Reaction sehr schwach, und das meiste Chlor ging unabsorbirt durch. Hierauf wurde die Operation beendigt und der Inhalt der Retorte herausgenommen. Er stellte eine durchsichtige, wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, von der Consistenz des Kanadischen Balsames. Um die Beimischung von Chlorphosphor zu zersetzen, wurde das Produkt anfangs mit Wasser, darauf mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt. Durch diese Operation wurde die Verbindung des Chlors mit dem zersetzten K. in eine weisse, rahmähnliche, dicke Masse verwandelt, welche ein Gemenge von Chlorkampher mit Wasser ist. Zur Entfernung des Wassers wurde die Substanz im Wasserbade flüssig gemacht und ein rascher Strom trockener Luft so lange hindurchgeleitet, bis sie durchsichtig wurde und keine Wasserdämpfe mehr bemerkbar waren. Diese Entwässerung erfordert sehr viel Zeit.

In diesem Zustande bildet der Chlorkampher eine fast farblose, durchscheinende, salbenartige, ölige Substanz, von angenehmem aromatischem Geruche. Der Geschmack ist kampherartig bitter, hinterher scharf und kratzend. Er ist vollkommen neutral, unlöslich in Wasser, lässt sich jedoch mit einer geringen Menge desselben zu einer weissen rahmähnlichen Masse mischen. Alkohol und Aether lösen ihn leicht auf. Ein mit Chlorkampher getränkter Docht brennt, so lange man ihn in der Flamme der Weingeistlampe hält, verlischt aber beim Herausnehmen. Bei + 100° C. nimmt er die Consistenz des Baumöls an, stärker erhitzt, zersetzt er sich unter Bildung von Salz-

säure und verschiedengefärbter, chlorhaltiger, wohlriechender Oele. Anfangs geht ein farbloses Oel über, dann folgt ein schwach rosenroth gefärbtes, hierauf ein grünes und zuletzt ein schwarzbraunes. Endlich bleibt Kohle zurück. Das Chlorkampher verhält sich in dieser Beziehung auf ähnliche Weise, wie das Chlortereben. Charakteristisch ist das Verhalten des Chlorkamphers zum Antimonsuperchlorid. Mischt man einen Tropfen dieser Flüssigkeit mit Chlorkampher, so wird dieser auf einige Augenblicke purpurroth, dann schön indigoblau; mischt man hierauf etwas Wasser hinzu, so wird er grün.

Der eben beschriebene Chlorkampher ist keine einfache Verbindung, sondern, wie die Analyse nachgewiesen hat, ein Gemenge von 2 Chlorkampherarten mit verschiedenem Chlorgehalte.

C	44,09	43,60	20	41,52
H	4,33	4,21	25	4,54
O	4,90	5,51	2	5,82
Cl	46,68	46,68	7	45,12
	100,00	100,00		100,00

Also ein Gemenge aus 2 Verbindungen $= C_{20} H_{26} Cl_6 O_2 + C_{20} H_{24} Cl_8 O_2$.

Wurde diese Chlorverbindung in einer Glasröhre im Wasserbade erhitzt, und dann noch längere Zeit mit Chlor behandelt, so entwickelte sich noch Salzsäure, die Zersetzung erfolgte jedoch sehr langsam, und es bildete sich ein Chlorkampher, der dem früheren ganz ähnlich war, doch mehr Chlor, nämlich 51 p. c. enthielt.

Die Wasserstoffentziehung kann noch weiter getrieben werden, wenn man die durch Wärme flüssig gemachte Substanz sehr anhaltend mit Chlor behandelt. Man erhielt auf diese Weise einen Chlorkampher, der die Consistenz eines weissen Wachses hatte, farblos wār, sonst aber in seinen Eigenschaften mit den früher angegebenen Chlorverbindungen überein kam. Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

C	34,80	20	33,90
H	3,10	20	2,77
O	4,36	2	4,43
Cl	57,74	12	58,90
	100,00		100,00

Verhalten des Kamphers zum Brom. Das Brom wirkt auf den K. wie das Chlor; es löst zwar eine beträchtliche Menge desselben auf, allein es erfolgt eine Zersetzung. Unterwirft man diese Auflösung einer Destillation, so entwickelt sich zwar etwas Bromwasserstoffsäure, doch geht der grösste Theil des K. in Auflösung des Broms unzersetzt über, und kann durch Kalilösung ausgeschieden werden. Man liess eine solche Lösung von

Kampher in Brom 3 Monate stehen, und bemerkte nach Verlauf dieser Zeit braune Krystalle in der Flüssigkeit. Beim Herausnehmen zerflossen sie sogleich an der Luft zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, aus der das Brom mit Hinterlassung von wenig verändertem Kampher verdunstete. Sie waren also eine Verbindung von Brom und Kampher.

Bromphosphor zersetzt den K. noch leichter als Chlorphosphor. Wenn man K. in Brom auflöst und sehr vorsichtig Phosphor in sehr kleinen Antheilen hinzuthut, so entsteht eine heftige Reaction, es bildet sich unter starker Erhitzung viel Bromwasserstoffsäure und man erhält eine braune Flüssigkeit, aus der Wasser einen öligen Bromkampher ausscheidet, der in seinen Eigenschaften dem Chlorkampher ähnlich ist. Cl. glaubt jedoch, dass der Versuch noch bessere Resultate geben wird, wenn man zu schon gebildetem Bromphosphor Kampher und Brom hinzuthut, denn auf die früher angegebene Weise ist die Reaction zu heftig.

Verhalten des Kamphers zum Jod. Das Jod wirkt anders auf den K. als Chlor und Brom.

Gleiche Theile beider Körper wurden zusammengerieben und ein Gemenge erhalten, das eine braune Farbe und eine dickflüssige Consistenz hatte. Es ist eine Verbindung von Jod mit unzersetztem K., welche bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft schneller verdunstet, als jeder Bestandtheil einzeln für sich. Sie ist nicht löslich in Wasser, löst sich jedoch leicht in Weingeist und Aether mit hyacinthrother Farbe. Wässrige Lösungen der Alkalien scheiden daraus den K. unverändert ab.

Ein Gemenge aus 6 Unzen von jedem Körper wurde in einer Retorte mehrere Tage der wechselseitigen Durchdringung überlassen und darauf aus dem Sandbade destillirt. Nach sehr schwacher Erwärmung wurde die Masse flüchtig und gerieth bei + 120° C. in starkes Sieden, wobei sich viel Jodwasserstoffsäure, in einem regelmässigen Strome entwickelte und unter allmählichem Steigen des Siedepunktes bis auf + 200° C. ein leichtflüssiges, braunes Destillat überging. Die Destillation wurde beendigt, als die Retorte sich von den Dämpfen des braunen Destillats vollkommen entleert hatte und man eine schwarze, siedende Flüssigkeit in der Retorte deutlich wahrnehmen konnte. Durch diese Destillation war der Kampher grösstentheils zersetzt worden, und zwar zur Hälfte in ein flüssiges Destillat und in einen schwarzen Retortenrückstand,

Das Destillat ist eine leichtflüssige ölartige, braune Flüssigkeit, welche Dämpfe von Jodwasserstoffsäure ausstösst, einen widerlich sauren, zusammenziehenden, terpentinähnlichen Geschmack und einen eigenthümlichen etwas terpentinartigen Geruch besitzt. In der Ruhe sondert sie sich in 2 Schichten ab, die obere, leichte Schicht, welche den beträchtlichsten Theil aus-

macht, besteht aus Jod und dem flüchtigen Produkte der Zersetzung des Kamphers und ist nach dieser Absonderung vollkommen neutral und nicht mehr rauchend. Die untere, sehr geringe Schicht ist höchst concentrirte flüssige Jodwasserstoffsäure, welche stark dampft, von überschüssigem Jode braun gefärbt ist, und eine geringe Menge unzersetzten Kampher aufgelöst enthält. Durchs Schütteln mit etwas Quecksilber kann der Ueberschuss des Jods entfernt und die Säure entfärbt werden.

Das Hauptprodukt der Zersetzung des K. ist jedoch das eben erwähnte braune, jodhaltige Oel, dessen Zusammensetzung ziemlich complicirt ist, das jedoch der grössten Menge nach aus einem eigenthümlichen, sauerstofffreien Oele, Camphin, besteht. Dieses Camphin ist nur schwach an Jod gebunden, da der grösste Theil des letztern durchs Schütteln des rohen Destillationsproductes mit Quecksilber entzogen werden kann. Durch diese Operation wird das braune Oel farblos und enthält nun sehr geringe Antheile von Jod. Schüttelt man sowohl das unreine braune, als auch das durch Quecksilber entfärbte Oel mit Thierkohle, so zeigen die Flüssigkeiten, nachdem sie sich über dem Kohlenpulver geklärt haben, bei reflectirtem Lichte einen schönen blauen Schiller, der abhängig ist von einer geringen Beimischung des Colophens, das sich gleichfalls bei der Zersetzung des K. als Nebenprodukt bildet. Wird das rohe Destillationsprodukt mit einer concentrirten Kalilösung behandelt, so verbindet sich fast alles Jod mit dem Kali, und unreines Camphin scheidet sich mit gelblicher Farbe ab. Die Kalilösung enthält ausser dem Jod noch ein eigenthümliches elektronegatives Oel gelöst, das durch Säuren abgeschieden werden kann. Dieses Oel wird neben dem Colophen in sehr geringer Menge gebildet, und ist dem Creosot so ähnlich, dass C. es Camphocreosot nennt.

Colophen und Camphocreosot bleiben zurück, wenn das rohe jodhaltige Camphin bei + 180° C. nochmals der Destillation unterworfen wird; steigert man hierauf die Hitze, so geht ein braungrünes, dickes Oel über, das ein Gemenge von unreinem Colophen und Camphocreosot ist, das sich durch einen starken Creosotgeruch auszeichnet. Behandelt man dieses Oel mit starker Kalilauge, so verschwindet sogleich der Creosotgeruch, das Camphocreosot löst sich auf und ungelöst bleibt ein mildes, angenehm nach Veilchen riechendes Oel, das bei durchfallendem Lichte grünbraun, bei auffallendem aber indigoblau erscheint. — Es ist das unreine Colophen.

Colophen. Das rohe Produkt wurde anfangs über Aetzkalk und zuletzt über Kalium rectificirt (hierbei zerlegte sich ein bedeutender Theil). In diesem Zustande stellt es ein dickes Oel von gelblicher Farbe dar, das einen schönen violetten Schiller hat. Löst man 2 Tropfen dieses Oels in 2 Quentchen Alkohol und giesst diese Flüssigkeit in ein Gläschen, auf des-

sen Boden sich etwas Thierkohle befindet, so erscheint sie beim reflectirten Lichte schön dunkelblau. Colophen hat einen sehr milden Geschmack und einen sehr angenehmen Veilchengeruch. Es ist unlöslich im Wasser und schwachem Weingeist, löslich in Alkohol, Aether, Terpentinöl, Petroleum und Camphin. Angezündet brennt es mit hellleuchtender, stark russender Flamme. Es erfordert zur Destillation eine bedeutende Hitze, daher denn der Siedepunkt sehr hoch ist. Ob dieses Colophen mit dem DEVILLE'schen identisch ist, werden spätere Untersuchungen entscheiden.

Camphocreosot wurde durch Destillation über Aetzkalk gereinigt. Es war gelblich gefärbt, dickflüssig, ölartig, hatte einen dem Creosot ganz ähnlichen Geschmack, anfangs süsslich, dann beissend, einen kratzenden Reiz auf der Zunge erregend. Der Geruch ist dem Creosot, wenn auch nicht ganz gleich, so doch sehr ähnlich. Gegen Kali verhält es sich vollkommen wie Creosot und macht auch das Eiweiss gerinnen. Der Hauptunterschied liegt im specifischen Gewichte — es ist nämlich leichter als Wasser.

Es besteht demnach das flüchtige Destillationsprodukt des durch Jod zersetzten Kamphers aus Camphin, Colophen, Camphocreosot, Jod, Jodwasserstoffsäure und etwas unzersetztem Kampher. Es wurde, nachdem es von Jodwasserstoffsäure und von freiem Jod durch Quecksilber befreit worden, analysirt.

C	83,08	82,85
H	12,15	11,86
O	—	—
J	3,42	3,42

Man sieht aus diesen Analysen, dass das unreine Camphin einen Kohlenwasserstoff enthält, der reicher an Wasserstoff ist, als der Kohlenwasserstoff des Kamphers, ein Umstand, der im Widerspruch mit der Wirkungsweise der Haloide steht, und der darthut,. dass das Jod in seiner Reaction auf Kampher vom Chlor und Brom abweicht.

Die andere Hälfte des zersetzten K. bildet der Rückstand in der Retorte, welcher zurückbleibt, nachdem alles Camphin übergegangen ist. Er ist ein zusammengesetzter harzähnlicher, schwarzer Körper, zu dessen Bezeichnung CL. den Namen Camphoresin vorschlägt. Es besteht aus Kohle, einem eigenthümlichen Harze mit geringen Antheilen von Camphin, Colophen, Camphocreosot und Jod. Dieses Harz ist von Ansehen dem Asphalt ähnlich, glasglänzend, sehr spröde, von muschlichem Bruche, lässt sich sehr leicht zu einem schwarzen Pulver zerreiben, das dem Pulver der Holzkohle sehr ähnlich ist. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Weingeist, löst sich aber mit Hinterlassung von Kohle in Alkohol, Aether, Petroleum, Terpentinöl und Camphin. Die Auflösungen sind braungefärbt und

schillern grünlich. Schüttelt man die Lösung in Petroleum mit Thierkohle, so wird der Schiller blau, die Lösungen der andern Flüssigkeiten aber gaben, bei ähnlicher Behandlungsweise, einen schönen hellgrünen Schiller. Das Camphoresin schmilzt sehr leicht, geräth in schwaches Sieden, stösst dabei weisse, nach Creosot riechende Dämpfe aus, entzündet sich, brennt mit hellleuchtender Flamme und hinterlässt eine voluminöse glänzende Kohle, welche beim Glühen die Flamme der Weingeistlampe intensiv grün färbt (Gegenwart des Jods andeutend). Bei der trockenen Destillation giebt es anfangs etwas Camphin, Camphocreosot und Colophen, dann folgt Oelgas und ein grünes weiches Harz; zuletzt bleibt Kohle zurück.

Das Camphoresin wurde analysirt:

C	88,30	88,85
H	8,46	8,33
O	0,64	0,82
J	2,—	2,—
	100,00	100,00

Stellt man die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so ergiebt sich, das der Kampher bei der Zersetzung durch Jod auf folgende Weise verändert wird: Ein Theil seines Sauerstoffs sättigt sich mit dem äquivalenten Theil seines Wasserstoffs, Wasser bildend, das in der flüssigen Jodwasserstoffsäure gefunden wurde. Es bildete sich ein Kohlenwasserstoff, der reicher an Wasserstoff ist, als das Radikal des K.; und der in Verbindung mit Jod als jodhaltiges Camphin überdestillirt; dabei scheidet sich Kohle aus, welche in Verbindung mit einem andern Kohlenwasserstoffe, der reicher an Kohlenstoff ist als das Radikal des K., das Camphoresin bildet. Dieses Camphoresin entstand aus dem Kampher durch Wasserstoffentziehung mittelst Jods; welches letztere Jodwasserstoffsäure bildete. Der andere Theil des Sauerstoffs bildet höchst wahrscheinlich das Camphocreosot. Das Colophen ist eine polymere Form des Radikals des Kamphers.

Stellt man sich die Zusammensetzung der beiden Hauptprodukte des Camphin und des Camphoresin unter Formeln vor, welche aus der chemischen Constitution des Kamphers herzuleiten sind, so kann man sich den Zersezzungsact durch ein Schema versinnlichen. Das Camphin besteht nach Cl's. Analyse in 100 Theilen, aus 87,30 C. und 12,70 H., entsprechend der Formel $O_9\ H_{16}$ oder $C_{18}\ H_{32}$. Es ist gleich dem Radikal des Kamphers, gleich dem Colophen und dem Terpentinöl, minus 2 Atom C. Das Camphoresin kann, wenn man den geringen Gehalt an Jod und Sauerstoff vernachlässigt, gleichfalls als ein Kohlenwasserstoff betrachtet werden, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{22}\ H_{24}$ sehr nahe kommt. Da nun das Camphoresin abgeschiedene Kohle enthält, so kann man $C_2 + C_{20}\ H_{24}$

setzen. Dieses vorausgesetzt, hat man folgende Zusammenstellung: Aus 2 At. Kampher und 2 At. Jod werden 1 At. Camphin, 1 At. Camphoresin, 3 At. aq. und 1 At. H_2 J_2. Das eine Atom Sauerstoff wird wahrscheinlich zur Bildung des Camphocreosots verwendet.

Diese Vorstellungsweise harmonirt mit den Ergebnissen der Untersuchung, und die Bildung des Camphins lässt sich nicht anders, als durch Abscheidung von Kohlenstoff erklären, wenn man der Ansicht huldigt, dass der Kampher aus dem Radikal C_{20} H_{32} bestehe. Es ist aber auch möglich, dass im Kampher das Camphin schon präexistirt.

Camphin. Um diese Substanz aus dem rohen Destillate zu isoliren, verfährt man auf folgende Weise: man unterwirft es abermals einer Destillation, um eine mögliche Beimengung unzersetzten Kamphers zu beseitigen. Das Destillat wird nun mit einer starken Kalilauge behandelt, das sich abscheidende Oel (unreines Camphin) gesammelt und ein paarmal über Aetzkalk, der zuvor mit Kali gemischt worden, rectificirt. Man erhält hierbei ein vollkommen farbloses Oel, das jedoch noch Spuren von Jod enthält. Man lässt es nun einige Tage über Kalium stehen und destillirt es davon ab. Sollte es jetzt noch nicht vollkommen rein sein, so wiederholt man noch einmal die Destillation über Kalium. Die Reinheit der Substanz erkennt man an dem Verhalten desselben zum Kalium; erhitzt man nämlich das Camphin über einem Stückchen dieses Metalls in einer Glasröhre, und verändert sich weder das Camphin, noch das Kalium, sondern bleibt dieses metallisch glänzend, so ist jenes rein. Bei dem geringsten Gehalte an Jod wird die Oberfläche des Kaliums blau angelaufen und es scheiden sich gelbliche Flocken aus dem Camphin aus. Auch Chlor ist ein sehr empfindliches Reagens auf Jod; leitet man nämlich dieses Gas in jodhaltiges Camphin, so färbt sich dieses sogleich schön rosenroth, wenn nur eine Spur Jod vorhanden war; bei bedeutenderem Gehalte an Jod wird das Camphin dunkelbraun.

Das reine Camphin ist ein farbloses, leichtflüssiges Oel, von angenehmem, dem *Oleum Macis* ähnlichem Geruche, der jedoch etwas terpentinartig ist. Sein sp. Gewicht ist bei + 25° C 0,827, sein Siedepunkt schwankt zwischen 167 bis 170° C. bei 28″. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Petroleum, unlöslich in Wasser, schwächem Weingeiste, Kalilösung und verdünnten Säuren. Angezündet brennt es mit hellleuchtender, starkrussender Flamme. Es destillirt sehr rasch und ohne die geringste Zersetzung.

Von Schwefelsäure wird es nur sehr wenig angegriffen. Mischt man es durchs Schütteln mit Schwefelsäurehydrat, so scheidet es sich bald wieder, ohne Veränderung erlitten zu haben, aus; nur ist die Säure etwas gelblich gefärbt. Rauchende Schwefelsäure wird etwas stärker vom Camphin

gebräunt, als das Hydrat. Beim Erhitzen des Camphins mit Schwefelsäure, wird ein Theil desselben zersetzt, die Säure wird stark gefärbt, verdickt und entwickelt schweflichе Säure; jedoch destillirt ein Theil des Camphins unzersetzt über.

Salpetersäure im verdünnten Zustande wirkt sehr schwach auf Camphin ein, von rauchender Salpetersäure wird es aber schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starkem Aufschäumen und Entwickelung von Stickstoffoxyd und salpetriger Säure oxydirt und dunkelroth gefärbt. Nach einiger Zeit verschwindet die Färbung und man erhält nach dem Waschen mit Wasser ein gelbes, azothaltiges nach Zimmt riechendes Oel. Lässt man längere Zeit hindurch rauchende Salpetersäure auf Camphin einwirken, so verwandelt es sich in ein rothes dickes Oel, das sich in Aetzkali löst und diesem einen süssen Geschmack ertheilt.

Concentrirte und verdünnte Salzsäure wirken nicht bemerkbar auf das Camphin ein und Chlorwasserstoffgas wird nur wenig davon absorbirt. 0,327 Gr. Camphin, über Quecksilber dem Einflusse des Salzsäuregases unterworfen, absorbirte innerhalb 4 Wochen nur 7,5 Centimeter jenes Gases.

Chlor äussert auf Camphin eine starke Wirkung, wobei die Erscheinungen der Substitution wargenommen werden. Leitet man nämlich trockenes Chlor in Camphin, so wird unter starker Erhitzung und Bildung von Salzsäure Chlor absorbirt. Das Camphin bildet unter Wasserstoffverlust Chlorverbindungen, welche viele Aehnlichkeit mit den Chlorkampherarten haben und nach Maassgabe des absorbirten Chlors immer dickflüssiger werden, bis sie zuletzt so consistent geworden sind, dass das Chlor nicht mehr einzuwirken vermag. Daher ist es auch hier schwer, Verbindungen von einfacher Zusammensetzung zu erhalten *).

Brom wirkt so wie Chlor, nur heftiger auf das Camphin ein. Giesst man Brom in kleinen Antheilen zum Camphin, so entsteht starkes Aufschäumen von Entwicklung der gebildeten Bromwasserstoffsäure und die anfangs braun gefärbte Flüssigkeit wird nach einiger Zeit farblos. Das Camphin ist in Bromcamphin umgewandelt, das den Chlorcamphinen ganz ähnlich ist.

Jod löst sich leicht in Camphin auf. Geringe Mengen färben die Flüssigkeit schön rosenroth, grössere Antheile purpurviolett und dunkelbraun. Es scheint jedoch auf directem Wege kein Jodcamphin gebildet werden zu können, da das Jod diese Substanz verharzt, indem sie Jodwasserstoffsäure bildet.

Die Analyse des Camphins hat folgende Resultate gegeben:

---

*) Antimonsuperchlorid verharzt das Camphin.

C	87,30	87,29	87,05	87,24	87,38
H	12,82	12,72	12,69	12,69	12,85

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9\ H_{16}$. Auch die Formel $C_{10}\ H_{18}$ kommt den Ergebnissen der Analyse nahe, dann wäre das Camphin dem Menthen WALTER's isomer.

Allein CL. zieht die erste Formel vor, weil für die zweite der Kohlenstoffgehalt nach der Analyse um ein Geringes zu hoch ausfällt. Daher passt auch die Formel $C_{18}\ H_{32}$ besser für das Menthen, als die von WALTER gewählte, denn er hat 87,5 $\bar{C}$ erhalten.

Es hat ferner DELALANDE einen Kohlenwasserstoff aus dem Kampher erhalten, den er Campholen nennt, welcher mit dem Camphin eine ganz gleiche Zusammensetzung hat und dessen Formel der Verfasser auch C_{18} H_{32} schreibt. Dieses Campholen siedet aber bei + 135° C, während das Camphin erst bei + 176° C. ins Kochen geräth. Auch das Menthen verhält sich in vielen Beziehungen dem Camphin analog.

Das Chlor entzieht dem Camphin, wie schon früher bemerkt worden, Wasserstoff und substituirt diesen, ohne seine neutrale Beschaffenheit aufzuheben. Die Chlorcamphine sind durchsichtige, farblose, ölartige Körper, von angenehm aromatischem etwas terpentinartigem Geruche und kratzendem Geschmacke. Je grösser ihr Gehalt an Chlor ist, desto consistenter sind sie. Sie lassen sich nicht ohne Zersetzung destilliren, sondern verhalten sich dabei wie die Chlorkampher und das Chlortereben.

In 10 Gr. Camphin wurde Chlor geleitet, das aus 4 Unzen Kochsalz entwickelt wurde. Nach Beendigung der Operation wurde ein Strom trockener Luft durch die Verbindung gelassen, bis alles adhärirende Chlor und alle Salzsäure entfernt war. Das Produkt, von dem ungefähr 18 Gr. erhalten wurden, war farblos, durchsichtig, von der Consistenz des Olivenöls, hatte bei 21° C, 1,19 sp. Gew. einen aromatischen, etwas terpentinähnlichen Geruch. Wird das Chlorcamphin in mit Kali gesättigtem Alkohol gelöst, so scheidet sich Chlorkalium aus, und beim nachmaligen Vermischen der Lösung mit Wasser scheidet sich ein gelbes, sehr angenehm riechendes Oel ab, das weniger Chlor enthält als das Chlorcamphin.

Die Analyse dieses Chlorcamphins gab folgende Resultate:

C	47,2	47,3	18	48,00
H	5,57	5,63	26	5,65
Cl	46,7	46,7	6	46,35
	99,47	99,63		100,00

Wahrscheinlich ist jedoch, nach dem Verhalten zum Kali zu urtheilen, die Formel folgende: $C_{18}\ H_{24}\ Cl_4 + H_2\ Cl_2$.

Dies Chlorcamphin wurde in einem, mit trockenem Chlorgase angefüll-

ten Glase dem Sonnenlicht ausgesetzt, und so lange der Einwirkung ausgesetzt, bis kein Chlorgas mehr absorbirt wurde. Das Produkt war eine farblose, neutrale, klebrige Substanz von der Consistenz des venetianischen Terpentins, dem sie auch an Geruch ähnelt. Es gab bei der Analyse 32,87 p. c. C., 2,92 p. c. H und 64 p. c. Chlor. (*Bullet. scientif. de Pétersb. T. IX. p.* 229—245.)

Nachtrag zu der zweiten Analyse diabetischen Harns in No. 22 des vorigen Jahrgangs, von Ap. Mueller in Penzlin.

Der in der zweiten Analyse angeführte Zucker unterschied sich von dem in der ersten erwähnten durch deutlichere Krysallisation — es wurden nämlich beim spätern Umkrystallisiren gut ausgebildete Hexagondodekäeder erhalten — und den salzig-süssen Geschmack. Bei fortgesetzten Versuchen zeigte sich, dass die Lösung desselben, mit Silbernitratlösung versetzt, einen weissen käsigen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag gab. Vor dem Löthrohre erhitzt, schwärzten sich die Krystalle, schwollen zu einer voluminösen Kohle an, wobei sie den Geruch nach verbranntem Zucker verbreiteten, und hinterliessen beim fernern Erhitzen eine weisse geschmolzene Masse, welche die Natronflamme zeigte. Es war also Chlornatrium in dem Zucker enthalten. Die Krystalle lösten sich leicht in Wasser, wenig aber nur in Weingeist von 90° R., selbst beim Erhitzen. An der Luft blieben sie unverändert. Sie wurden bei 50° C. getrocknet und enthielten dann bei zwei Versuchen: 22,5 Chlornatrium; bei einem dritten erhielt ich nur 20 p. c. Kochsalz.

Eine ähnliche Verbindung wurde hierauf synthetisch dargestellt durch Auflösen von Chlornatrium und Harnzucker in Wasser und Entfernung des zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit herauskrystallisirenden Chlornatriums. Die Krystalle hatten dieselbe Form und verhielten sich überhaupt wie die vorerwähnten. Sie wurden bei derselben Temperatur getrocknet und enthielten dann in 100 Theilen: 27,5 Chlornatrium. Hierbei wurde, wie auch bei den erstern Analysen, so verfahren, dass die Verbindung im Platintiegel eingeäschert, mit dest. Wasser ausgezogen, das Wasser verdunstet und der Rückstand gelinde geglüht wurde. Bei zwei andern Versuchen, bei welchen die Verbindung blos geglüht wurde, bis der Rückstand weiss erschien, erhielt ich nur: 12,5 u. 10,2 Kochsalz. Die letzten carbon. Th. werden von dem Kochsalz umhüllt und vor dem vollständigen Verbrennen geschützt, weshalb eine Hitze erforderlich ist, bei welcher sich Chlornatrium verflüchtigt. Dies ist vielleicht der Grund, weshalb Andere in einer auf gleiche Weise

dargestellten Verbindung kaum 14 p. c. Kochsalz gefunden haben. Dass übrigens die Bestandtheile dieser Verbindung in sehr varaiabeln quantitativen Verhältnissen zusammenkrystallisiren, ist früher schon von Andern bemerkt worden.

Ausserdem erhielt ich aus diesem Harn noch weisse, glänzende, büschelförmig gruppirte Krystalle von saurer Reaction und säuerlichem Geschmack. Sie bestanden aus hippursaurem Natron und ihr Gewicht betrug 7 Gran. Die Lösung derselben, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, lieferte Krystalle von Hyppursäure. (*Originalmittheilung.*)

Kleinere Mittheilungen.

Blauer Urin ist von Dr. Boegner an zwei Kranken beobachtet worden, davon einer bald darauf an *Marasmus senilis* starb. Bei dem andern bildeten sich ausserdem (er war wassersüchtig) nach vollführtem Bauchsticke unregelmässige purpurfarbige Flecken der Haut, die letztere brach an mehrern Stellen auf und die Wunden entleerten eine blaue Flüss., wobei die Purpurflecken der Haut abnahmen. Er wurde geheilt, wurde aber 5 Jahre darauf wieder wassersüchtig und starb, ohne aber diesmal, selbst nach Scarificationen der Füsse, blaue Flüssigkeiten zu entleeren. Beide Kranken hatten weder eisen- noch blausäurehaltige Mittel bekommen. — Aus den blauen Flüss. setzte sich in beiden Fällen der suspendirte Farbstoff als Sediment ab. Das Sediment löste sich in kochender Salzs., von Kalilauge wurde es unter Abscheidung eines gelben Pulvers entfärbt. Die salzs. Lösung wurde durch Blutlaugensalz blau, durch Gallustinctur schwarz gefärbt, die alkalische durch Kupferlösungen roth, durch Eisenlösungen blau. Das Sediment war also wesenlich Berlinerblau. (*Casper's Wochenschr.* 1842. *No.* 3.)

Das Wasser der Erdölquellen bei Edemissen im Hannöverschen ist von Becker untersucht worden. Der Quellen sind der Zahl nach sechs; sie quellen mit einer Temp. von 12½° R. in ziemlich constanter — nur bei Südwind auffallend vermehrter — Menge aus dem (geologisch noch nicht genau bestimmten) von einem Thonlager und darüber von Quarzsand bedeckten Sandsteine hervor. Das Wasser setzt keine Sinter ab. Es perlt wenig, schmeckt und riecht durchdringend nach Erdöl, und dieser Geruch lässt sich nur durch Erhitzen wegbringen, obgleich sich das Erdöl selbst sehr schnell vom Wasser scheidet und sammelt. In 16 Unzen des Wassers sind enthalten 0,280 cub″ Kohlens.; 0,192 Gran Chlorcalcium, 1,924 Chlormagnesium, 7,740 Chlornatrium, 0,085 Gyps, 1,410 schwefels. Magnesia, 1,455 schwefels. Natron (sämmtlich als krystallisirt berechnet), 0,770 kohlens. Kalk, 0,111 kohlens. Magnesia, 0,092 Kieselerde, 0,183 organ. Substanz und Spuren von phosphors. Thonerde, Magnesia und Eisenoxyd. (*Holscher's Annalen.* 1841. *p.* 670—672.)

Ueber den Schwefelcyangehalt des Speichels, von David-

son. Der Verf. ist mit Bird und Huenefeld der Meinung, dass die Rothfärbung des Speichels durch Eisenchlorid zweifellos von Schwefelcyankalium abhänge. Er fand, dass mit höchst seltenen (nach Huenefeld jedoch häufigen) Ausnahmen der gesunde Speichel stets roth gefärbt werde. In Krankheiten bleibt die Rothfärbung oft aus, besonders in fieberhaften. Im *diabetes mellitus* wird die Reaction wahrscheinlich nur durch den Zuckergehalt des Speichels verhindert, denn nach längerem Stehen bis zu eintretender Zersetzung tritt die Rothfärbung durch Eisenchlorid ein. Constant abwesend ist aber das Schwefelcyan im Speichel aller mit Quecksilber, besonders bis zur Salivation behandelten Kranken und erst längerer Zeit nach Beendigung der Merkurialbehandlung stellt es sich wieder ein. (*Lond. med. Gaz.* 1841. *Nov. p.* 338—341.)

Wasserstoffgehalt des Schwefelcyans. Claus bemerkt, dass er sich von dem Wasserstoffgehalt des unter Liebig's eigner Aufsicht bereiteten Schwefelcyans kürzlich abermals überzeugt — denselben schon indess vor längerer Zeit gekannt habe. Er beträgt nach ihm 1 p. c. Es ergiebt sich schon daraus, dass auch das sorgfältigst entwässerte Schwefelcyan in der Hitze etwas Schwefelblausäure und beim Erhitzen mit frisch geglühtem Aetzkalk Ammoniak giebt *. (*Bull. Scientif. de Petersb. IX. p.* 246.)

Säure der Sinnpflanzen. Virey macht darauf aufmerksam, dass alle Pflanzen, an denen willkührliche Bewegungen irgend einer Art deutlicher wahrgenommen werden, zu denen gehören, in denen entweder nachweislich eine Säure (Oxals., Gerbsäure u. s. w.) vorwaltet, oder deren röthliche Blüthenfarbe wenigstens darauf hindeutet. Selbst das Oeffnen und Schliessen gewisser *Compositae* zu bestimmten Tagesstunden komme nur bei gelbblüthigen vor. Unter den Alkalipflanzen, den alkalischen Cruciferen, den riechenden Labiaten und Dolden, unter den schleimigen Pflanzen komme keine Aeusserung von Irritabilität vor. Dazu kommt, dass solche Krankheiten der Pflanzen, die in einem Ueberflusse der Vegetation bestehen (Galläpfel etc.), vorzüglich durch saure Gifte erregt werden, in den Geschwüren dagegen walte das Alkali vor. Es sind dies neue Beweise, für die wichtige Rolle, welche die organischen Säuren in der Pflanzenwelt spielen. (*Journ. de Ph.* 1839. 289—293.)

Macassaröl. Virey hat ächtes Macassaröl aus Batavia bekommen. Es ist eine bei 25—30° schmelzende, aschfarbige, mit kleinen weissen Körnern von Margarins. gemengte Pflanzenbutter; dem von Boudet und Pelouze untersuchten, über Genua und Marseille gekommenen Palmöl ähnlich, welches von *cocus amara* kommt, aber reiner. Es riecht für sich ranzig. (*Journ. de Pharm.* 1839. *p.* 218.)

Abnorme Gehirnsubstanz eines Fötus. In einem Fötus, der nach Extrauterinschwangerschaft 18 Jahre in der Bauchhöhle einer Frau ge-

---

* Unsere Leser wissen, dass Liebig diesen Wasserstoffgehalt des Schwefelcyans gar nicht in Abrede stellt; man vergleiche die vor nicht langer Zeit mitgetheilte Anmerkung zu Parnell's Abhandlung vom Schwefelcyan.

D. Red.

legen hatte, fand sich statt des Gehirns eine Fettmasse und eine ähnliche zwischen der *dura mater* und dem Knochen. Sie war butterartig, grumös, schmolz schon bei Handwärme, reagirte leicht sauer, verhielt sich in der Hitze wie Menschenfett und bestand aus einem festen und flüssigen Theile, die sich durch Pressen trennen liessen. Durch Verseifung lieferte jener Margarins., dieser Oels.; die Masse kam also mit dem gewöhnlichen Menschenfett überein. Indessen schienen doch auch Spuren weissen phosphorhaltigen Fettes dabei zu sein. (*Journ. de Pharm.* 1840. *p.* 150—151.)

Niepa Rinde. Diese von Batavia stammende, angeblich fieberwidrige Rinde ist 3 Linien dick, rothbraun, mit fast glatter Oberhaut, von dichtem, weiss punktirtem Gewebe, zerbrechlich, von etwas scharfem und styptischem Geschmack; färbt den Speichel roth und soll auch zum Rothfärben dienen. Nach Virey ist es die Rinde der von Van Rheede im *Hort. Malabar.* als *Karin-njotti* beschriebenen Malpighiacee, welche Lamark *Viola pentapetala* nennt und deren Früchte Gaertner unter dem Namen *sumadera* abbildet. Diese Rinde und die von *morinda umbellata* liefern den rothen Farbstoff für die indischen Foulards. (*Journ. de Ph.* 1839. *p.* 221.)

---

hende Apotheker und Aerzte. 3s Heft, womit der 1te Band geschlossen ist. gr. 8. 1 Fl. oder 15 ggr.
(Der 2te (letzte) Band ist unter der Presse.)

Dieses Buch soll, wie schon der Titel angiebt, zunächst Anfängern der Pharmacie in die Hände gegeben werden, und seinen Zweck besonders dadurch erfüllen, dass es in bündiger Kürze alles enthält, was dem jungen Apotheker zu wissen Noth thut. Im Umfange wird es dem ehemals so geschätzten Lehrbuch von Hagen gleichen, aber natürlich streng wissenschaftlich bearbeitet dem gegenwärtigen Zustande der Pharmacie entsprechen.

Im Verlage von *Justus Naumann* in Dresden erschien soeben und ist durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Flora von Sachsen.

Beschreibung der im Königreiche Sachsen, dem Herzogthume Sachsen preussischen Antheils, den Grossherzoglich und Herzoglich Sächsischen Landen Ernestinischer Linie, den Herzoglich Anhaltischen, Fürstlich Schwarzburgischen und Fürstlich Reussischen Landen

wildwachsenden und allgemein angebauten Pflanzen,

mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Pharmacie, Technologie und Oekonomie etc. bearbeitet

von

Dr. Fr. Holl,

Mitvorstande des pharmaceut. Instituts in Dresden, mehrerer gelehrten Gesellschaften Mitgliede u. s. w.

und

Gustav Heynhold,

Verfasser des *Nomenclator botanicus hortensis* u. s. w.

I. Bandes, 1te Abtheilung. Phanerogamie v. *G. Heynhold.* broch. Preis 1 Rthlr.

Die 2te Abtheilung des 1ten Bandes befindet sich unter der Presse und erscheint bestimmt noch vor Ostern laufenden Jahres.

Gesucht. Es wird eine Apotheke im Königreiche Preussen zu kaufen gesucht, mit einem reinen Medicinalgeschäft von circa 4000 Thlr. jährl. Umsatz. Directe Offerten unter **A.** bittet man der Expedition dieses Blattes franco zu übersenden.

Anerbieten. Mehrere gut empfohlene Pharmaceuten können unter den von mir im Decemberheft des Archivs angegebenen Bedingungen Stellen erhalten, durch

M. Freund, Apotheker.

Saalfeld in Thüringen den 20. Januar 1842.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

12. Februar 1842. №. 7.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Le Canu's Untersuchungen über den Urin.

Der Verf. ging bei diesen Untersuchungen, deren Mittheilung in diesen Blättern zufällig etwas spät erfolgt, von dem unbezweifelt richtigen Satze aus, dass der Werth aller pathologischen Harnuntersuchungen so lange ein höchst problematischer sei, als man noch über die Schwankungen in der Zusammensetzung des normalen Urins — je nach Geschlecht, Alter, Nahrung, Tageszeit u. s. w. so unvollständig unterrichtet sei, wie dies bisher der Fall gewesen ist. Er unterwarf daher den Urin von 16 gesunden Individuen — und zwar 6 Männern von 20—45 Jahren, 2 Greisen von 84—86 Jahren, 4 Frauen von 18—28 Jahren und 4 Kindern — während eines Zeitraums von 4—12 aufeinander folgenden Tagen wiederholter Untersuchung, so dass er im Ganzen 120 Analysen anstellte. Ueber die angewendeten Untersuchungsmethoden erwähnt er Folgendes:

Bestimmung von Harnstoff und Harnsäure: 500 Gr. Urin wurden auf 40—50 Gr. (je nachdem das spec. Gew. unter oder über 3° B. war) eingedampft, der noch heisse syrupsdicke Rückstand mit seinem 3fachen Gewichte Alkohol von 36° B. übergossen, umgeschüttelt, nach dem Erkalten filtrirt und das Filter mit Alkohol ausgewaschen. Die alkoholischen Lösungen verdampfte man wieder auf 40—50 Gr., liess sie erkalten und setzte dann unter stetem Umrühren ein gleiches Gewicht reiner Salpeters. zu. Die entstandene krystallinische Masse wurde auf ein Leinwandfilter geworfen, ausgepresst und getrocknet. 100 Th. dieses salpeters. Harnstoffs entsprachen 53,07 Th. Harnstoff. Andererseits wurde der in Alkohol unlös-

liche Filterinhalt mit sehr verdünnter Salzs. angerührt, wobei die Salze sich lösten und die Harns. ungelöst blieb. Man filtrirte, wusch mit etwas W., löste dann die Harns. vom Filter ab, trocknete und wog sie, wobei man die geringe Menge begleitenden Schleimes vernachlässigte.

Bestimmung der Salze. Man dampfte 500 Gr. Urin zur Syrupsconsistenz ein, setzte 20—25 Gr. Salpeters. zu, erhitzte weiter, bis die Masse beim Erkalten erstarrte, liess dann erkalten und warf die festgewordene Masse in kleinen Portionen in einen rothglühenden Platintiegel. Der salpetersaure Harnstoff verwandelt sich dabei in salpeters. Ammoniak und dieses verbrennt die organische Substanz unter Verpuffung. Der völlig weisse Verpuffungsrückstand wurde noch kurze Zeit im Flusse erhalten und dann mit salpetersäurehaltigem dest. Wasser behandelt. Die Bestimmung der erdigen Phosphate, der Schwefels. und Phosphors. in Verbindung mit Basen und des Chlornatriums geschah dann in der gewöhnlichen Weise.

Der Verf. überzeugte sich von der hinreichenden Genauigkeit dieser Verfahrungsarten. Beim Abdampfen, erst über freiem Feuer, dann im Wasserbade blieb der Urin stets sauer, färbte sich nicht schwärzlich, schäumte nicht und änderte seine Sättigungscapacität nicht; also konnte sich auch keine bemerkenswerthe Menge Harnstoff in kohlens. Ammoniak verändert haben *. — Der gehörig ausgewaschne Niederschlag, der durch Fällung des concentrirten Urins mit Alkohol entstand, gab an zinkhydrat-haltigen Alkohol keine Spur Harnstoff ab und färbte sich beim Calciniren kaum. Es bleibt also kein Harnstoff bei der Harnsäure und den Salzen zurück. Aber auch der Harnstoff enthält keine bemerkbaren Spuren von Salzen, wie sich der Verf. durch Einäscherung des salpeters. Harnstoffs überzeugte. Zwar entwickelt der salpeters. Harnstoff mit Aetzkali ammoniakalischen Geruch, aber die nähere Untersuchung zeigte, dass sich beim Trocknen keine wägbare Menge salpeters. Ammoniak gebildet hatte. Endlich überzeugte man sich, dass man aus dem eingetrockneten Rückstande der vom salpeters. Harnstoff getrennten Mutterlauge durch Alkohol keine in Betracht kommenden Mengen von Harnstoff ausziehen kann, also das angegebene Verhältniss von Salpeters. hinreichend ist.

Das spec. Gewicht der Urine wurde mittels eines von COLLARDEAU construirten Aräometers bestimmt, dessen Skale 10 gleiche Grade mit 10 Unterabtheilungen hatte; der Nullpunkt entsprach destillirtem Wasser, 1° einem spec. Gew. = 1008,49; 2° = 1016,49; 3° = 1020,80; 4° =

* Der Harnstoff verändert sich nicht so leicht. Concentrirter Urin wurde mit seinem 5fachen Vol. Schwefels. von 66° 24 Stunden hingestellt und gab nach dieser Zeit an Alkohol noch beträchtliche Mengen Harnstoff ab.

1030,13; 5° = 1038,29. Die Grade waren bestimmt durch Chlorcalciumlösungen von genau bestimmtem spec. Gewichte.

Die Resultate der angestellten Versuche sind in den folgenden Tabellen enthalten; über die Personen ist Folgendes zu bemerken:

A. 20 Jahre alter, lebhafter Mann von lymphatischer Constitution, an reichliche und sehr verschiedenartige Nahrung gewöhnt.

B. 22 Jahre alter Mann, Sanguiniker, von guter Constitution, unter denselben Verhältnissen wie der vorige lebend.

C. 38 Jahre alter Mann, gesund, im Uebrigen wie die vorigen.

D. 43jähriger, gesunder Mann, wegen eines Beinbruchs das Bette hütend; nährte sich von Suppen, Fleisch und Gemüse, trank mit Honig versüsstes Gerstenwasser und täglich 12—18 Unzen Wein.

E. 35jähriger, athletischer Mann, von biliösem Temp.; die Stube hütend wegen eines Schlüsselbeinbruchs; Nahrung wie vorhin.

F. 38jähriger, kräftiger Mann, viel arbeitend, sich reichlich und sehr verschiedartig nährend.

G. 86 jähriger Greis, völlig gesund und sich gut ernährend. Der Urin war kaum sauer und wurde sehr schnell alkalisch.

H. 85jähriger Greis, ganz wie der vorige.

I. 28jährige, gesunde, sanguinische, mässig thätige Frau; Nahrung reichlich, sehr verschiedenartig.

J. 43jährige, gesunde, biliöse, sich gut nährende Frau.

K. 19jähriges Mädchen, gesund, lymphatisch-sanguinisch; gut genährt.

L. 19jähriges Mädchen, wie die vorige.

M. 8jähriger, sehr gesunder, sanguinischer Knabe, wegen einer Verletzung am Beine im Bette liegend.

N. 8jähriger, starker, sanguinischer Knabe, wegen Behandlung einer Phimosis im Bette liegend.

O. 3jähriges, gesundes Kind.

P. 4jähriges Kind, kräftig und gut genährt wie das vorige *.

---

* Die Resultate in Bezug auf O und P sind unzuverlässig, da es bei so jungen Kindern nicht möglich ist, den Urin vollständig zu sammeln.

Tabelle I.

Harnstoff-, Harnsäure-, Schleimgehalt, Farbe und spec. Gew. der Urine.

N°. des Ver-suchs.	Individuum.	Urinmenge i. 24 St. Gram.	Farbe.	Aräometergrad.	Harnsäuregehalt. in 500 Gr. Grammes.	Harnsäuregehalt. im Tagesurin. Grammes.	Salpeters. Harnstoff. aus 500 Gr. Grammes.	Salpeters. Harnstoff. in 24 St. Grammes.	Harnstoff in 24 St. Grammes.	Schleim in allem analysirten Urin.	Schleim in allem gelassenen Urin.
1		918	rothgelb	4.2 bei + 11°	0,375	0,689	28	51,40	27,243		
2		932	id.	4,1 — + 10	0,845	1,575	24	44,74	23,706		
3		966	id.	4,2 — + 10	0,665	1,285	25,5	49,27	26,114		
4		1125	id.	3,7 — + 11	0,350	0,788	23	51,75	27,712		
5		743	id.	3,6 — + 12	0.620	0,921	36	53,49	28,349		
6		785	id.	4,1 — + 12	0,730	1,146	33	51,81	27,459	0,58	1,13
7	A.	1220	id.	3,8 — + 11	0,450	1,098	24	58,56	31,036		
8		896	id.	3,8 — + 15	0,480	0,738	28	50,17	26.593		
9		888	id.	3,9 — + 12	0,520	0,922	28,5	50,61	26,816		
10		857	id.	4, — + 12	0,520	0,891	33	56,56	29,976		
11		985	id.	3,9 — + 14	0,640	1,260	30	59,10	31,323		
12		1664	id.	3,4 — + 13	0,250	0,632	16	53,35	28,275		
13		1024	Dunkelgelb	4, — + 11	0,455	0,932	27	55,29	29,303		
14		947	id.	4, — + 10	0,340	0,644	26	49,25	26,102		
15		913	id.	3,4 — + 11	0,280	0,512	25	45,65	24,194		
16		907	Rothgelb	4, — + 10	0,460	0,763	28,5	51,69	27,395		
17		1133	id.	3,7 — + 10	0,590	1,337	26	58,92	31,227		
18	B.	905	Dunkelgelb	4, — + 10	0,430	0,779	32	57,92	30,697	0,90	1,72
19		940	id.	4,2 — + 9	0,430	0,808	27,5	51,70	27,401		
20		950	id.	4,1 — + 10	0,470	0,893	30	57	30,210		

21	B.	922	Dunkelgelb	3,8 bei + 15	0,830	1,530	28	51,64	27,369		
22		894	id.	4 — + 12	0,660	1,180	27	48,27	25,586		
23		1088	id.	3,9 — + 10	0,610	1,327	26	56,57	29,985		
24		949	Rothgelb	4 — + 12	0,665	1,262	25,5	48,39	25,646		
25	C.	1139	id.	4,1 — + 10	0,50	1,139	24	54,67	29,975		
26		902	id.	„ +	„	1,231	25	45,10	23,903		
27		990	id.	3,9 — + 10	0,32	0,577	23	45,55	24,141		
28		1004	id.	3,9 — + 11	0,65	1,306	28	56,23	29,801		
29		869	Hellgelb	4,1 — + 11	0,67	1,165	31	53,88	28,556	0,667	1,270
30		822	Rothgelb	4,2 — + 12	0,86	1,414	28	46	24,380		
31		809	id.	4,1 — + 14	0,75	1,214	27	43,69	23,155		
32		1088	id.	3,8 — + 18		0,910	25,5	44,60	23,628		
33	D.	3925	Hellgelb	1,3 — + 15			6,5	51,25	27,162		
34		3165	id.	1,7 — + 15	„	1,513	9	56,96	30,188	0,29	1,630
35		2148	id.	2,7 — + 15			13	55,85	29,600		
36		2038	Dunkelgelb	2,4 — + 15			14	57,07	30,247		
37	E.	1713	Braungelb	2,9 — + 15	0,11	0,377	18,2	62,36	33,05		
38		1678	id.	2,8 — + 15	0,135	0,453	17,5	58,73	31,12		
39		1436	id.	2,6 — + 14	0,085	0,245	19	54,57	28,922	0,06	0,312
40		1742	id.	2,1 — + 15	0,090	0,314	17	59,25	31,402		
41		1906	id.	2,2 — + 15	0,040	0,153	15	57,18	30,305		
42		1932	id.	2,2 — + 15	0,070	0,270	13,5	52,16	27,644		
43		2036	Hellgelb	2,6 — + 10	0,07	0,285	8,5	34,61	18,343		
44	F.	2271	id.	2,7 — + 8	0,05	0,227	10	45,42	24,070		
45		1607	id.	3,3 — + 9	0,18	0,578	14	44,56	24,616		
46		1952	id.	3 — + 10	0,07	0,273	12	46,83	24,819	0,12	0,478
47		2190	id.	3,2 — + 10	0,31	0,359	12	54,75	29,017		
48		2254	id.	2,2 — + 11	1,05	0,225	9	41,57	21,502		

Fortsetzung der Tabelle N°. I.

No. des Versuchs.	Individuum.	Urinmenge i. 24 St. Gram.	Farbe.	Aräometergrad.	Harnsäuregehalt. in 500 Gr. Grammes.	Harnsäuregehalt. im Tagesurin. Grammes.	Salpeters. Harnstoff. aus 500 Gr. Grammes.	Salpeters. Harnstoff. in 24 St. Grammes.	Harnstoff in 24 St. Grammes.	Schleim in allem analysirten Urin.	Schleim in allem gelassenen Urin.
49	F.	1915	Hellgelb	2,5 bei + 18°	0,12	0,459	7,5	28,73	15,226	0,12	0,478
50		1840	id.	2,4 — + 12	0,05	0,184	6	22	11,660		
51		1990	id.	2,4 — + 12	0,14	0,532	8	30,40	16,112		
52		1960	Dunkelgelb	2,7 — + 15	0,23	0,900	8,5	33,34	17,670		
53	G.	571	Hellgelb	2,7 — + 16	0,27	0,308	„	11,25	5,962	0,05	0,05
54		710	id.	2,5 — + 15	0,25	0,355	8	11,36	6,020		
55		696	id.	2,5 — + 15	0,29	0,404	8,4	11,74	6,222		
56		552	id.	2,5 — + 16	0,23	0,254	8	8,83	4,680		
57		602	id.	2,1 — + 13	0,19	0,229	6,2	7,46	3,956		
58		762	id.	2,2 — + 15	0,13	0,198	7	10,67	5,655		
59	H.	658	Rothgelb	2,5 — + 17	0,19	0,250	„	19,74	10,462	„	
60		1040	Hellgelb	1,8 — + 15	0,07	0,146	11	22,88	12,126		
61		800	Rothgelb	2,2 — + 14	0,15	0,240	14	22,40	11,872		
62		787	Dunkelgelb	1,2 — + 14	0,08	0,126	14,7	23,14	12,264		
63	I.	1818	Hellgelb	2,3 — + 10	0,12	0,436	10	36,36	19,277	0,10	0,375
64		1206	id.	3 — + 9	0,29	0,699	14	33,77	17,898		
65		1541	id.	2,4 — + 13	0,10	0,382	10	30,82	16,334		
66		1150	id.	2,9 — + 10	0,11	0,483	14	32,10	17,013		
67		1120	id.	2,7 — + 11	0,18	0,403	13	29,12	15,433		
68		1032	id.	2,5 — + 11	0,19	0,392	12,3	25,39	13,456		
69		1501	Dunkelgelb	2,8 — + 15	0,17	0,513	14	42	22,260		

70		2045	Hellgelb	1,8	bei + 20	„	0,470	7,5	30,68	16,257		
71		756	Dunkelgelb	3,2	— + 15	0,29	0,438	14	21,17	11,220		
72	J.	545	id.	3,6	— + 18	0,42	0,459	21	22,89	12,131	0,110	0,135
73		535	id.	3,4	— + 19	0,43	0,460	17,5	18,73	9,926		
74		935	Dunkelgelb	3,4	— + 10	0,39	0,729	20,5	37,94	20,108		
75		755	id.		„	0,34	0,512	30	45,30	24,009		
76	K.	1090	id.	3,8	— + 20	0,32	0,697	24,5	53,41	28,307	0,17	0,312
77		960	id.	3	— + 19	0,22	0,423	18,5	35,52	18,826		
78		626	Braungelb	3,2	— + 19	0,22	0,275	24	30,04	15,921		
79		945	Rothgelb	3,5	— + 19	0,36	0,680	22	41,58	22,037		
80	L.	815	id.	3	— + 18	0,25	0,407	17,7	28,85	15,290	0,02	0,0293
81		525	id.	4,3	— + 18	0,35	0,367	31	32,55	17,251		
82		987	Grünlichg.	2,5	— + 18	0,09	0,178	12,5	23,65	12,533		
83		1016	Dunkelgelb	2,3	— + 19	0,06	0,122	13	26,42	14,002		
84	M.	547	Grünlichg.	3,1	— + 18	0,23	0,251	24,5	26,80	14,204		
85		675	id.	3,3	— + 20	0,08	0,108	23	31,05	16,456		
86		699	Grünlichg.	3,3	— + 19	0,26	0,363	14	19,57	10,473		
87		670	Hellgelb	3,4	— + 19	0,25	0,335	22,5	30,14	15,974		
88	N.	624	Grünlichg.	3,4	— + 18	0,22	0,279	24,5	31,06	16,464		
89		556	id.	3,8	— + 20	0,08	0,089	23	25,57	13,552		
90		227	Dunkelgelb	3,5	— + 18	„	0,062	„	8	4,24		
91	O.	225	Hellgelb	3,1	— + 18	„	0,058	„	7	3,71		
92		325	Grünlichg.	3,4	— + 20	„	0,070	„	10	5,30		
93	P.	277	Dunkelgelb	3,2	— + 20	„	0,16	„	10	5,30		

T a-

Gehalt des Urines

No. des Versuch.	Individuum.	Urinmenge in 24 Stunden. Grammes.	Gewicht des fixen Rückstandes. von 500 Gr. Grammes.	Gewicht des fixen Rückstandes. in 24 St. Grammes.
1	A.	1664	6,8	22,630
2	A.	1684	7,0	23,580
3	A.	941	7,7	14,491
4	A.	1274	7,0	17,840
5	B.	889	6,5	11,560
6	B.	712	7,0	9,968
7	C.	892	7,2	16,450
8	C.	999	7,7	15,390
9	C.	919	5,5	10,109
10	C.	1088	7,5	16,320
11	E.	1713	6,1	20,890
12	E.	1678	6,0	20,136
13	E.	1336	5,0	13,360
14	E.	1742	3,5	12,194
15	E.	1906	4,5	17,154
16	F.	1932	5,4	20,866
17	G.	1750	7,0	24,500
18		682	„	4,840
19	H.	1040	4,7	9,780
20	H.	800	„	5,713
21	H.	787	„	5,600
22	I.	1226	4,4	10,789
23	I.	2045	4,8	19,632
24	K.	800	8,2	13,120
25	M.	987	5,2	10,920
26	M.	1016	4,6	9,347
27	N.	689	„	9,910

Die allgemeinen Schlüsse, welche sich aus den mitgetheilten Resultaten ableiten lassen, sind ungefähr folgende:

Die tägliche Harnmenge variirt sehr bei verschiednen Individuen und selbst bei demselben; diese Differenzen werden jedoch kleiner, wenn man die während einer Anzahl auf einander folgender Tage gelassenen Harnmengen summirt und die Summen vergleicht. So gab A während der ersten 6 Tage 5961 Gr., während der zweiten 6310; B während der ersten 6 Tage 5829, während der zweiten 6 Tage 5743; I während der ersten 4 Tage 3897, während der zweiten 4 Tage 3653 u. s. f.; A gab in 12 Tagen 11969;

belle II.

an fixen Salzen.

phosphors. Erdsalze in 24 St. Grammes.	Chlornatrium in 24 St. Grammes.	Gebundne Schwefels. in 24 St. Grammes.	An Natron und Ammoniak gebundne Phosphors. in 24 St. Grammes.	Kali und Natron in 24 St. Grammes.
1,198	4,340	3,477	0,190	13,435
1,078	4,450	3,730	0,065	14,257
1,412	4,440	2,329	0,146	6,163
1,052	7,550	2,627	0,694	5,717
1,352	1,250	2,352	0,130	6,030
0,912	2,490	1,586	0,099	4,881
1,517	1,100	2,950	0,085	9,798
0,699	3,790	2,912	0,445	7,444
0,794	2,920	1,339	0,275	4,781
1,349	4,690	2,556	0,011	6,725
1,097	4,650	2,359	0,109	12,675
1,108	4,077	2,257	0,012	12,683
0,408	4,663	1,819	0,076	6,394
0,450	1,890	2,430	0,133	7,288
1,029	5,340	2,850	0,048	7,887
1,082	2,820	2,497	0,049	14,412
1,960	7,460	2,800	1,643	10,637
0,199	0,466	0,988	0,428	2,759
0,249	1,060	1,244	0,205	7,022
0,269	1,550	1,359	0,106	2,438
0,250	1,510	1,209	0,114	2,517
0,196	0,016	1,543	0,842	8,202
1,554	0,690	2,052	1,092	14,244
0,496	0,630	2,639	1,043	8,312
0,356	5,650	1,479	0,445	2,970
1,325	2,020	1,778	0,115	4,109
0,362	4,060	1,534	0,499	3,454

B in 12 Tagen 11572; C in 8 Tagen 7622. Aus letztern 3 Summen ergiebt sich die mittlere tägliche Harnmenge eines gesunden Mannes zu 1268 Grammes; was mit den Angaben von Bostock und Rayer sehr nahe übereinstimmt. Im Allgemeinen lassen kräftige Männer mehr Urin, als Greise, Weiber und Kinder.

Die Farbe variirt nicht sehr bedeutend; im Allgemeinen ist zwar der reichlichere Urin heller, doch fand sich auch zuweilen sparsamer Urin hell, reichlicher Urin dunkel oder gar rothgelb gefärbt.

Alle untersuchten Urine reagirten sauer; die ganze in 24 Stunden gelas-

sene Menge des sauersten Urins bedurfte nur 2,75 Gr. trocknes kohlens. Natron zur Sättigung; es würde also die Umwandlung von nur 2,13 Gr. Harnstoff in kohlens. Ammoniak bereits genügt haben, alle Säure zu sättigen. Das spec. Gewicht variirt sehr. Im Allgemeinen ist der Urin kräftiger Männer dichter; und da er auch zugleich reichlicher ist, so ergiebt sich daraus schon, dass Männer viel grössere Quantitäten Harnsubstanzen absondern, als Greise, Weiber und Kinder. Die Variationen des sp. Gew. halten sich bei ähnlichen Individuen in ziemlich engen Grenzen; andere Umstände, z. B. des Getränks, können sie aber sehr steigern z. B. bei D und E. Je reichlicher der abgesonderte Urin, desto geringer unter sonst gleichen Umständen sein spec. Gewicht.

Die Quantitäten des in gleichen Zeiträumen abgesonderten Harnstoffes sind nach Alter, Geschlecht u. s. w. sehr verschieden. Sehr junge Kinder und Greise sondern am wenigsten ab, darauf folgten die 8jährigen Knaben, dann die Weiber (in 24 St. 9,926 bis 28,307 Gr., im Mittel 29,116), endlich die Männer (23,155 bis 33,050, im Mittel 28,052. — Dagegen bleiben sich die von demselben Individuum täglich secernirten Harnstoffmengen ziemlich gleich. Diese Gleichheit wird noch auffallender bei Vergleichung der Summen mehrer Tage. — Nur das Individuum F zeigte grosse Schwankungen, aber hier war, wie das schnelle Alkalischwerden des Harns bewies, offenbar eine anomale Harnsecretion vorhanden. — Dadurch, dass sehr viel Wasser durch die Urinwege geht, wird die Harnstoffabsonderung nicht begünstigt, wie D und E beweisen. — Zwar sind im allgemeinen die harnstoffreichern Urine dichter, doch steht das spec. Gew. keineswegs im geraden Verhältnisse des Harnstoffgehalts, hängt also offenbar von andern Bedingungen ab.

Die Quantitäten der Harnsäure variiren ausserordentlich (von 0,089 bis 1,575 Gr. in 24 St.) und zwar dergestalt, dass man nicht einmal einen bestimmten Zusammenhang mit Alter und Geschlecht nachweisen kann. Die Sercetion der Harnsäure muss daher noch von andern Bedingungen abhängen und insbesondere ist das mehr oder minder häufige Vorkommen der Harnsäuresteine in gewissem Alter und Geschlecht nicht aus der mehr oder minder häufigen Secretion der Harnsäure zu erklären. — Bei einem und demselben Subjecte zeigen die Harnsäuremengen eine ähnliche Gleichförmigkeit als die Harnstoffmengen; doch ist dies bei der geringen Menge der Harnsäure im gesunden Urin und bei ihrer Schwerlöslichkeit, die eine ungleichförmige Vertheilung veranlasst, schwieriger nachzuweisen. Auch hier begünstigt die Menge des durch die Nieren gehenden Wassers nicht die Secretion der Harnsäure, wohl aber bleibt letztere um so leichter aufgelöst.

Die Quantitäten der im Urine enthaltenen Salze zeigen Verschiedenhei-

ten, die sich offenbar gar nicht nach Alter und Geschlecht richten, ja selbst bei demselben Individuum bedeutend genug sind. Man kann also z. B. die Häufigkeit der aus phosphors. Erdsalzen bestehenden Steine bei Greisen nicht daraus erklären, dass im Alter der Urin reicher an diesen Salzen sei, sondern es ist ganz richtig, dass dieser Umstand nur davon herrührt, dass der Urin der Greise leichter alkalisch wird. (*Journ. de Pharm.* 1839. *pag.* 681—697 und 746—763.)

V. Fellenberg und Valentin über die Veränderungen in der Elementarzusammensetzung des Faserstoffs bei seiner Consolidation.

Die Arbeit, deren allgemeine Resultate im Folgenden enthalten sind und deren chemischer, von v. Fellenberg herrührender Theil speciell in einem besondern Schriftchen: *fragmens de recherches comparées sur la nature constitutive de différentes sortes de fibrine du cheval etc. Berne* 1841, enthalten ist, erregt besonders insofern die Aufmerksamkeit, als sie im Widerspruch mit Andern, die für die Proteinverbindungen in allen ihren Varietäten gleiche analytische Resultate erhielten, bemerkbare Verschiedenheiten in der Zusammensetzung des Blutfaserstoffs und des Fleischfaserstoffs u. s. w. ergiebt *. Schwefel- und Phosphorgehalt wurden dabei nicht berücksichtigt. Die Untersuchungen bilden drei Reihen: Erste Reihe: Vergleichung der Zusammensetzung des Blutfaserstoffs, des Muskelfaserstoffs im Mutterthiere und des Muskelfaserstoffs im Fötus; das Material rührte von einer trächtigen Stute her; der Blutfaserstoff (No. 1) kam aus dem durch Stechen des Mutterthiers erhaltenen Blute; der Muskelfaserstoff der Mutter (No. 2) vom *glutaeus maximus;* und der Fötusmuskelfaserstoff (No. 3) von den Oberschenkelmuskeln des 8 monatlichen Fötus, welche blass, gelb, swar schon mit den Querstreifen der Fasern versehen waren, aber noch häufig im Innern des Muskelfaserrohrs rundliche und längliche Kerne zeigten. Der Blutfaserstoff war möglichst von Blutroth und Fett durch Auswaschen, Behandlung mit Alkohol und Aether befreit; Gleiches gilt vom Muskelfaserstoff, der, ausserdem so vollkommen als möglich auf mechanische Weise von Nerven, Gefässen, Zellgewebe u. s. w. gereinigt wurde.

	No. 1.			No. 2.		
C	50,977	40	51,230	55,536	40	55,407
H	7,108	70	7,109	7,395	62	7,010

*) Die sich jedoch bei genauerer Ansicht nur auf die Wasserbestandtheile beziehen.

N	16,657	11	16,315	17,464	11	17,646
O	25,258	15	25,346	19,605	11	19,937
Asche	1,244			0,925		
Atomgewicht	5967,90			5517,98		

No. 3.

C	53,809	48	53,623
H	7,308	99	7,472
N	17,538	16	17,131
O	21,345	18	21,774
Asche	1,958		
Atomgewicht		8178,76	

Zweite Reihe: Von einer Stute wurde Blutfaserstoff No. 4 (leider nur aus dem in den Ventrikeln vorgefundenen Blute) Herzmuskelfaserstoff No. 5. uud der Faserstoff eines die Aussenfläche der Herzkammern bedeckenden, fast nur Exsudatkörperchen, nur wenig Exsudatfasern enthaltenden Exsudats No. 6. untersucht:

	No. 4.	No. 5.		
C	49,771	55,026	52	55,005
H	6,934	7,475	82	7,079
N	43,295 (N + O)	17,404	14	17,152
O		20,095	15	20,764
Asche		1,511		
Atomgewicht			7225,55	

No. 6

C	53,818	25	53,282
H	7,257	41	7,153
N	17,618	7	17,278
O	21,307	8	22,287
Asche	1,477		
Atomgewicht		3586,34	

Dritte Reihe, Von einem Pferde wurde der Blutfaserstoff (No. 7), der Muskelfaserstoff (No. 8) und der in einem flüssigen Peritonealexsudate von selbst gerinnende Faserstoff (No. 9) analysirt:

	No. 7.			No. 8.		
C	51,543	80	51,420	51,004	80	51,666
H	7,114	133	6,975	7,057	124	6,537
N	16,322	22	16,373	16,281	22	16,450
O	25,021	30	25,232	25,658	30	25,347
Atomgewicht	11891,73			11835,56		

No. 9.

C	52,746	80	52,254
H	7,213	136	7,253
N	17,402	23	17,402
O	22,639	27	23,091
Atomgewicht		11699,36	

v. Fellenberg bemerkt hierzu, dass die Atomgewichte, als nur auf einer Bestimmung beruhend, nur approximativ sein könnten. Die Aschen enthielten stets schwefelsauren und phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd. Carbonate, Chloriire und alkalische Salze fehlten gänzlich. — Die Analysen wurden übrigens angestellt, und die Resutate berechnet, ohne dass v. Fellenberg den Ursprung des ihm durch Valentin übergebenen Materials oder die der Auswahl zu Grunde liegende Idee kannte, um sicher gegen jedes Vorurtheil zu sein.

Aus der Vergleichung dieser Analysen (oder vielmehr der berechneten Formeln d. Red.) ergiebt sich nun Folgendes: Der Blutfaserstoff No. 1. unterscheidet sich von dem Muskelfaserstoff No. 2. nur durch einen Mehrgehalt von Wasser: No. 7. von No. 8. durch ein Mehr von 9 Anatomen Wasserstoff (weil hier in Folge des in den letzten Stunden des Lebens gestörten Athmungsprocesses mangelhafte Oxygenation des Blutes vorhanden war); Blutfaserstoff und Muskelfaserstoff stimmen also an demselben Thiere in Bezug auf Kohlenstoff und Stickstoffgehalt überein, und die Condensation des Faserstoffs bei seinem Uebergange in Muskelsubstanz geschieht nur unter Abscheidung von Wasser oder Wasserelementen. — Die Differenz zwischen dem Blutfaserstoffe des Mutterthiers No. 1 und der Muskelsubstanz des Fötus No. 3, so wie zwischen der Muskelsubstanz des Fötus No. 3 und der Muskelsubstanz des Mutterthiers No. 2 kommt, wenn man die Formel No. 3 mit 0,79 multiplicirt, auf dasselbe hinaus, so dass bei gleichem Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt die Fötalmuskelsubstanz in Bezug auf den Wassergehalt zwischen beiden andern in der Mitte steht; daneben zeichnet sich die Fötalmuskelsubstanz durch einen Ueberfluss von Wasserstoff aus. — Eben so enthält der Exsudatfaserstoff No. 6 gegen die Herzmuskelsubstanz No. 5 als jüngeres Produkt nur einen Wassesüberschuss. Der Exsudatfaserstoff No. 9 ist dem Blutfaserstoff No. 7 gleich, und der Ueberschuss von etwas Sauerstoff und Ammoniakbestandtheilen erklärt sich aus der Nachbarschaft faulender Fäcalmassen. Berücksichtigt man diesen letztern Umstand, so ergiebt sich durch Vergleichung von No. 8 und No. 9, dass die Differenz zwischen Exsudatfaserstoff und Muskelfaserstoff desselben Thiers dieselbe ist, wie zwischen Blutfaserstoff und Muskelfaserstoff, d. h. Hq. Der nicht organisirte Exsudatfaserstoff ist also dem Blutfaserstoff völlig gleich. — Es liess sich nun

schon a priori schliessen, dass der wesentliche Unterschied des flüssigen und festen Exsudatfaserstoffs (No. 9 u. 6) auch nur auf einen Wasser- und Wasserstoffgehalt hinauskomme, wie dies in der That der Fall ist. — Bei Vergleichung der verdoppelten Formel No. 1 mit No. 7 ergiebt sich ein Mehrgehalt von H_7 in der ersten; es lässt sich nicht entscheiden, ob die Ursache dieser Differenz in der Trächtigkeit des einen und der Krankheit des andern Thieres oder in andern Verhältnissen liege. Vielleicht oxydirt sich das Placentalblut auf Kosten des Wassers im Mutterblute. In der That findet sich auch, dass der Faserstoff No. 2 weniger Sauerstoff enthält, als der Faserstoff No. 8. Der Herzmuskelfaserstoff scheint etwas mehr Wasserstoff zu enthalten, als der Faserstoff der Extremitätenmuskeln.

Als allgemeine Folgerungen leitet nun VALENTIN hieraus ab, dass der Faserstoff bei der exosmotischen Strömung des *liq. sanguinis* durch die Gefässwandungen keine chemische Veränderung erleidet; er ist in der Ernährungsflüssigkeit, so wie in selbstgerinnenden, nicht organisirten Exsudaten genau derselbe. Wenn er sich aber consolidirt und organisirt wird, so treten Wasser oder Wasserelemente aus und zwar scheint der Wasserstoff zuerst wegzugehen. Das ausgeschiedne Wasser verdünnt die Ernährungsflüssigkeit. Beim Fortgange der Ernährung nimmt aber letztere immer neuen Faserstoff exosmotisch aus den Gefässen aus und giebt umgekehrt Wasser an das Blut endosmotisch ab; der frei vorhandne Wasserstoff verbindet sich mit einem Theile des durch die Respiration ins arterielle Blut gekommenen Sauerstoffüberschusses zu Wasser; daher der Wasserüberschuss des Venenbluts. Der Kohlensäureüberschuss des Venenblutes mag daher kommen, dass die verbrauchten Körperorganstoffe vielleicht in der Form von Kohlenoxyd in die Ernährungsflüssigkeit oder das Blut gelangen und durch den Rest des Sauerstoffüberschusses zu Kohlensäure oxydirt werden. *(MUELLER's Archiv.* 1841. *S.* 542—560.*)*

Pharmacopoeia castrensis Ruthenica. Auctore JACOBO WYLIE Equite Baronetto etc. Editio quarta. Jussu Augusti Imperatoris. Petropoli. 1840.

Der erste Anblick dieser Pharmakopöe bringt einige Ueberraschung hervor, denn sie ist nicht, wie andere Militair-Pharmakopöen, ein kleines winziges Büchelchen, sondern ein dickes Buch in gross Octav von 820 Seiten, also von mehr als 51 Bogen. Sie ist dem Kaiser NICOLAUS von dem *subditissimo auctore* dedicirt. Mitarbeiter sind weder auf dem Titel noch in der Vorrede genannt, sondern es wird diese Pharmakopöe als das alleinige Werk des Herrn Baron WYLIE bezeichnet.

In der Vorrede sagt der Herr Verf., dass er durch die unausgesetzten Fortschritte in den medicinischen Wissenschaften bewogen, den Entschluss gefasst habe, von der vor 20 Jahren erschienenen dritten Ausgabe dieses Buches eine neue mit allen neuen Entdeckungen in der Medicin und Pharmacie bereicherte Ausgabe zu besorgen, und dass er 3 Jahre auf die Ausarbeitung dieses Werkes verwendet habe. Wenn man ihn dem Vorwurf machen wolle, dass er auf Veränderung der Namen der Arzneimittel eine vergebliche Mühe verwendet habe, so möge man erwägen, dass einige neue zusammengesetzte Arzneimittel, die unsern Vorfahren unbekannt waren, keine allgemein gebräuchliche Benennung hätten, und von Mehreren verschieden bezeichnet würden. Als Richtschnur wurde angenommen, dass die Namen für alle, sowohl für die neuen als die alten, Arzneimittel passend sein müssten, denn nur auf die neuen Heilmittel eine künstliche Nomenclatur anzuwenden, und die alten bei ihren vorigen Namen zu belassen, würde unpassend sein. Daher sind alle *Composita* auf ein System zurückgeführt worden. Damit aber nicht aus Irrthum ein Arzneimittel dem andern substituirt werde, sind überall die gebräuchlichsten Namen beigesetzt, und bei der Verordnung kann der Arzt sich nach Belieben derselben bedienen, da der Apotheker das geforderte Arzneimittel in dem *Index* leicht auffinden kann.

Auf die Vorrede folgen *Monita*. Damit auch die Pharmacie den übrigen Wissenschaften, welche nun vollständig und überflüssig vollendet sind (*quae nunc plane cumulateque perfectae sunt*) einigermaassen gleichgestellt werde, musste sie durch die Forschungen der neueren Chemiker aufgehellt werden. Der Theorie Derjenigen beistimmend, welche die Ueberzeugung haben, dass die Körper aus Atomen bestehen, folgte der Verf. bei der Erklärung der chemischen Erscheinungen auch völlig ihren Ansichten, und daher hält er es für zweckmässig, die Grundsätze dieses Systems vorauszuschicken. Diese Auseinandersetzung, wie sich die einfachen Körper oder Elemente mit einander verbinden, welcher Unterschied zwischen Atomen und Aequivalenten bestehe, kann füglich hier übergangen werden.

De Nomenclatura. Der Theorie der Neueren folgend, hat der Verf. vorzüglich solche Benennungen für die chemischen Präparate angenommen, welche die Atome der die zusammengesetzten Körper darstellenden Elemente ausdrücken. Um die doppelte Proportion der Atome jedes Elements oder Bestandtheils anzuzeigen, wandte der Verf., dem Beispiele Anderer folgend, das lateinische Zahladverbium *Bis* oder *Bi* an, z. B. *Bichloridum Hydrargyri*, für $1\frac{1}{2}$ *Sesqui*; um die halbe Proportion anzudeuten, bediente er sich des griechischen Zahlwortes *Dis* oder *Di*, z. B. *Disulphas Chiniae*. Wenn aber das Verhältniss der Atome grösser als das Doppelte wird, so wurden die Wörter *Poly* oder *Super* angenommen, z. B. *Polysulphuretum Stibii* =

$Sb^2 S^5$; wenn im Gegentheil das Verhältniss kleiner als die Hälfte ist, so setzte man die Partikel *Sub* vor, z. B. *Subnitras Bismuthi.*

Pondera et Mensurae Liquidorum. Hier findet man ausser den Russischen Gewichten und Maassen auch eine Vergleichung verschiedener anderer Maasse und Gewichte.

Es folgen *Tabulae araeometricae*, welche eine Vergleichung der specifischen Gewichte sowohl für Flüssigkeiten, die leichter, als für solche, die schwerer als Wasser sind, mit den Graden nach Beaumé und nach Beck darstellen, und hierauf eine vergleichende Tabelle für die Thermometergrade nach Fahrenheit, Celsius und Réaumur.

Eine folgende Tabelle giebt das Gewicht der Flüssigkeiten an, welche häufig tropfenweise verschrieben werden; so wiegen z. B. 20 Tropfen Aether 6, 20 Tropfen destillirten Wassers 11, 20 Tropfen concentrirter Schwefelsäure 19 Gran Nürnberger oder Russisches Medicinalgewicht.

Eine Belehrung über die Gaben der Arzneimittel in Bezug auf Alter, Geschlecht und andere Umstände macht den vorläufigen Beschluss.

Die eigentliche Pharmakopöe, zu der wir nun übergehen, zerfällt in 3 Theile: *Pars. I. Medicamenta vegetabilia et animalia. Pars II. Medicamenta mineralia et chemica. Pars III. Praeparata pharmaceutica et Formulae.*

(Fortsetzung folgt.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

19. Februar 1842. №. 8.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Pharmacopoeia castrensis Ruthenica. Auctore Jacobo Wylie *Equite Baronetto etc. Editio quarta. Jussu Augusti Imperatoris. Petropoli.* 1840.

(Fortsetzung.)

Der erste Theil der Pharmakopöe, welcher hiernach die Arzneimittel aus dem Pflanzen- und dem Thierreich umfasst, enthält 188 Ueberschriften, unter welchen häufig mehrere Arzneimittel aufgeführt sind. Die Anordnung ist nämlich zwar eine alphabetische, so jedoch, dass nicht die Arzneimittel selbst, sondern die Pflanzen und Thiere, von welchen einzelne Theile als Arzneimittel benutzt werden, nach der alphabetischen Ordnung aufgeführt sind. Eine solche Anordnung hat für ein Lehrbuch der Botanik oder der Zoologie nichts Befremdendes, wohl aber für eine Pharmakopöe, deren Hauptaufgabe es unbezweifelt ist, diejenigen Substanzen, die als Heilmittel angewandt werden, aufzuführen und zu beschreiben, und Hinsichts dieses letztern Zweckes ist es dann auch nöthig, die Pflanzen oder das Thier anzugeben, von welchen das Arzneimittel abstammt, oder gesammelt werden soll. Der hierin gemachte Missgriff liegt sehr klar am Tage. Der erste Theil der Pharmakopöe hat nämlich, wie bereits angeführt worden ist, die Ueberschrift: *Medicamenta vegetabilia et animalia.* Nur kann doch aber nicht behauptet werden, dass *Balsamodendron Myrrha, Copaifera officinalis, Myroxylon peruiferum, Pinus Abies, Pinus Larix, Pinus sylvestris, Quercus infectoria, Quercus Robur et pedunculata e. c. Medicamenta vegetabilia* sind, denn es werden nicht die genannten Bäume, sondern die von ihnen gewonnenen na-

türlichen Balsame: *Myrrha, Balsamum Copaivae, Balsamum Peruvianum, Terebinthina Laricina, T. communis*, oder Theile derselben, nämlich *Gallae, Turiones Pini, Cortex* und *Nuces seu Glandes Quercus* als Heilmittel angewandt. Eben so wenig sind *Apis mellifica, Bos Taurus, Castor Fiber, Cervus Elephas, Formica Rufa, Ovis Aries, Moschus moschiferus, Phasianus Gallus, Sus scropha e. c. Medicamenta animalia,* sondern *Animalia* selbst, und wenn auch mehrere von diesen Thiereu unläugbar gute und schmackhafte Nahrungsmittel abgeben, so gehen in den Heilapparat doch nur einzelne Theile von ihnen ein. Aber selbst die gewählte Anordnung ist nicht einmal durchgeführt worden, denn mitten unter Pflanzen und Thieren finden wir: *Ammoniacum, Amylum, Ipecacuanha, Kino, Manna, Senna,* und es ist kein Grund abzusehen, warum nicht auch hier die Mutterpflanzen als Hauptsache zuerst und dann als Nebensache die Heilmittel aufgeführt worden sind. Noch ein anderer Uebelstand ist aber mit der gewählten Anordnung verbunden. Die Pharmakopöe soll doch, das wird hoffentlich nicht in Abrede gestellt werden, dem Arzt und Apotheker einen bequemen Gebrauch gestatten, nicht aber denselben erschweren; welcher Arzt ist denn aber wohl in der Arzneimittellehre so bewandert, dass es ihm sogleich gegenwärtig sei, er müsse aufsuchen: *Rad. Serpentariae* als *Aristolochia Serpentaria, Catechu* als *Acacia Catechu, Gummi Mimosae* als *Acacia tortilis, Sem. Cinae* als *Artemisia Santonica, Benzoë* als *Styrax Benzoë, Lichen Islandic.* als *Cetraria Islandica, Oleum Cajeputi* als *Melaleuca Leucodendron, Gutti* als *Stalagmites Cambogioïdes, Sem. Anisi* als *Pimpinella Anisum, Rad. Senegae* als *Polygala Senega, Cort. Cascarillae* als *Clutia Eluteria, Rad. Ratanhae* als *Krameria triandra, Camphora* als *Laurus Camphora, Rad. Salep* als *Orchis Morio, Herb. Ballotae* als *Leonurus ballatus, Canthari-des* als *Lytta vesicatoria* u. s. w., u. s. w. Selbst bei einheimischen, allgemein bekannten Pflanzen wird es nicht Jedem gleich einfallen, dass er z. B. *Herb. Trifolii* unter *Menyanthes trifoliata, Flor. Chamomillae* unter *Matricaria Chamomilla, Rad. Graminis* unter *Triticum repens, Rad. Taraxaci* unter *Leontodon Taraxacum, Stipit. Dulcamarae* unter *Solanum Dulcamara* u. s. w. aufsuchen müsse. Das Register wird nun zwar aushelfen, indessen sollte es doch eben nur eine Aushülfe sein. Als ein Vorzug dieser Anordnung wird es ferner wohl kaum in Anspruch genommen werden, dass *Mel* und *Cera* unter *Apis mellifica, Caro bubula, vitulina cum ossibus, Lac, Saccharum Lactis, Butyrum, Serum, Bilis taurina recens,* sämmtlich unter *Bos Taurus*, u. s. w. aufgeführt und abgehandelt werden mussten; *Lac* kommt jedoch noch besonders vor.

Bei den einzelnen Artikeln selbst ist nun zuerst die Mutterpflanze genannt, von welcher das Vaterland, Classe und Ordnung des Linné'schen Sy-

stems, dem Namen, nicht der Zahl nach, und die Pflanzenfamilie nach dem natürlichen Systeme angegeben sind. Hin und wieder, jedoch ohne alle Regel, folgt auch wohl noch eine kurze Beschreibung der Pflanze und ihrer Theile, wenn diese auch nicht in den Heilapparat eingehen; so sind z. B. *Acacia tortilis, A. Seyal, A. vera* die Mutterpflanzen des *Gummi arabicum: spinosae, foliis bipinnatis, capitulis florum axillaribus flavis. Anthemis nobilis*, von der die *Flores Chamomillae romanae* gesammelt werden, ist: *foliis bipinnatis, foliolis bipartitis, lineari-subulatis, subvillosis; flore radiato, plerumque pleno.* Bei *Croton Tiglium*, aus dessen Samen das *Oleum Crotonis* gewonnen wird, nimmt die Beschreibung der ganzen Pflanze 12 Zeilen ein. Warum bei solchen einzelnen Pflanzen, die doch wohl nicht als ganz besonders merkwürdig bezeichnet werden können, ausnahmsweise eine mehr oder weniger vollständige botanische Beschreibung für nöthig erachtet worden ist, vermag Refer. wenigstens nicht einzusehen. Gewöhnlich folgt auf die Bezeichnung der Pflanzenfamilie unmittelbar die Angabe derjenigen von der Pflanze gewonnenen Substanz, oder derjenigen Theile derselben, die wirklich als Arzneimittel gebraucht werden; z. B. bei *Acacia Catechu: Usuale est: Extractum Catechu.* Das Arzneimittel selbst wird hierauf beschrieben nach seinem äussern Ansehen, nach seinen chemischen Eigenschaften und Bestandtheilen, auch werden die etwanigen Verunreinigungen und Verfälschungen angegeben. Dann folgen: *Vis*, *Usus* und *Dosis*, die durch ihre ausführliche Behandlung Zeugniss geben, dass der Verfasser der Pharmakopöe ein Arzt war, und dass sie von demselben als wesentliche Bestandtheile einer guten Pharmakopöe betrachtet worden sind. Von den Thieren gilt Aehnliches, wie von den Pflanzen, so dass gleichfalls ihr Vorkommen, Classe, Ordnung und Familie, und hierauf die *Usualia* angegeben sind. Beschreibungen der Thiere, wie bei einigen Pflanzen, kommen hier nicht vor; nur beim Moschusthier ist angegeben, dass es furchtsam sei, ein einsames Leben führe, jede Nähe der Menschen mit der grössten Vorsicht vermeide, dass es sich Nachts erhebe, und überall umherschweife, bis es in den ihm von den Jägern gelegten Hinterhalt fällt. Belehrungen, die in einer Zoologie sehr passend angebracht wären.

Was die Ausführung der gestellten Aufgaben betrifft, so weicht sie, bis auf die medicinischen Theile, über welche Ref. nicht zu urtheilen vermag, von der gewöhnlichen nicht ab, und bietet daher wenig Bemerkenswerthes dar. Kleine Notizen, die wahrscheinlich gelegentlich gesammelt worden, sind bisweilen angebracht, ohne Rücksicht, ob sie auch hieher passen. Das Mimosengummi wird als ein vortreffliches Nahrungsmittel gerühmt, und als Beispiel angeführt, dass Hasselquist sein Leben auf der Reise $1\frac{1}{2}$ Monate hindurch dadurch allein erhalten habe. Ferner entstehe nach Vauquelin

durch die Behandlung von Mimosengummi mit Chlor Citronensäure, die im Scorbut sehr wirksam sei; nur ist aber erstere Angabe nichts weniger als erwiesen, und wenn es der Fall wäre, so hat diese Notiz doch gar keine Beziehung zur Pharmakopöe, da die Citronensäure gar nicht in der Pharmakopöe Aufnahme gefunden hat, und der Arzt also auch ohne dieselbe den Scorbutkranken zu behandeln genöthigt sein wird, mithin die gelegentliche Notiz, dass diese Säure dagegen sehr wirksam sei, ihm doch nichts hilft. *Aconitum paniculatum Dec.*, über welches in chemischer wie in medicinischer Beziehung nur wenig zu sagen war, denn es gehört zu den kürzesten Artikeln, enthält eine von PALLAS und nach ihm von BRANDES ausgezogenen, und von ihnen *Aconitia* genannte Substanz, welche kleine gelbe durchscheinende Nadeln bildet, die in kaltem Wasser und heissem Alkohol löslich sind. Von dieser *Aconitia* hat Ref. bisher keine Kenntniss gehabt, wohl aber von dem im Jahre 1833 von HESSE dargestellten Aconitin, welches eine unkrystallinische, körnige, farblose, durchsichtige Masse bildet, und in Wasser schwer, in Weingeist aber leicht löslich ist. Dieses Aconitin, zu dessen Darstellung später TURNBULL, MORSON und BERTHEMOT verschiedene Methoden angegeben haben, scheint wieder andrerseits dem Hrn. Verf. der vorliegenden Pharmakopöe völlig unbekannt geblieben zu sein. Von *Amylum*, das schon den Alten bekannt gewesen ist, und von DIOSCORIDES den Namen ἄμυλον erhalten hat, werden 5 Arten, nämlich 1) die Stärke aus Weizen, 2) Kartoffelstärke, 3) Arrow-root, 4) Sago und 5) Tapioca oder Cassava, aufgeführt, und da über dieselben nichts weiter bestimmt worden, so müssen alle 5 Arten *Amylum* in der Feld-Apotheken geführt werden. Bei *Mel* wird angeführt, dass das Nectarium der Blumen von *Azalea pontica* reichlich mit Kohlenwasserstoff (*hydrogenio-carbonico*) ausgestattet, und dass der daraus von den Bienen bereitete Honig giftig sei. Die Blätter von *Arbutus Uva Ursi* enthalten nicht, wie hier angegeben ist, Gallussäure, sondern Gerbsäure. Die *Flores Arnicae* sollen die in der *Nux vomica* gefundene Igasursäure enthalten; es ist aber lange vor 1840 bekannt, dass die sogenannte Igasursäure keine eigenthümliche, sondern Milchsäure ist. Bei *Radix Arnicae* ist der reichlich in ihr enthaltenen Gerbsäure gar nicht gedacht, und durch diese Unkenntniss eines so wesentlichen Bestandtheils der Arnikawurzel wird es auch erklärlich, dass *Flores* und *Radices Arnicae* bei der Gebrauchsanweisung für gleichbedeutend genommen werden, und nur in Parenthese wird bemerkt, dass die Wurzel seltner angewandt wird, als die Blumen; in der That sind es aber zwei verschiedene Arzneimittel. Dass nicht *Artemisia Santonica* die Mutterpflanze des sogenannten *Semen Cinae* sei, hat KOSTELETZKY schon im Jahre 1833 nachgewiesen, und die wahre Mutterpflanze *A. Vahliana*, *Synon. A. Contra Vahlii*, genannt. *Usualia*

sunt, heisst es dann, *Cacumina sive Summitates ramulorum cum floribus parvis*. Unmittelbar darauf folgt: *Semina haec exigua, oblonga, glabra, ex flavo viridia, squammulis calicum et petiolorum intermixta*. Einmal sind es also die Spitzen mit den kleinen Blumen, und dann wieder kleine Samen. Ist denn der Herr Verf. nicht mit sich einig gewesen, was es eigentlich ist? Von *Betula alba* sind gebräuchlich: Die Blätter, die innere Rinde und *Succus betulinus*, der aus den im Frühjahr angebohrten Stämmen ausfliessende Saft von süsslichem Geschmack. Die *Vis* dieses Saftes ist: *antipsorica, antiscorbutica;* auch treibt er die Askariden ab. Von *Bos Taurus* ist, wie schon erwähnt, auch *Caro bubula, vitulina cum ossibus*, gebräuchlich, woraus, wie auch aus Kalbsfüssen, Suppe und Gelée bereitet werden sollen, und bei *Usus* sind auch die Krankheiten angegeben, in welchen beide, sowohl Suppe als Gelée, angewandt werden sollen; über die Dosis ist aber nichts bestimmt. Die *Vis* der *Gelatina* ist *nutriens*; dies ist aber nach den von der Commission der Pariser Akademie gemachten Erfahrungen mehr als zweifelhaft. Von *Brassica Napus* sind die *Semina* als *usualia* angegeben. Dies ist aber gar nicht so gemeint, denn es ist nicht von Samen *vis* und *usus* angegeben, sondern von dem ausgepressten fetten und gereinigten Oel, dem Rüböl, welches in der Militair-Praxis anderen theuerern Oelen substituirt werden kann. Es wird aber auch zum Brennen in Lampen angewandt, nur hat es mancherlei unangenehme Eigenschaften. Von *Cervus Elaphus* sind gebräuchlich: *Cornua*, zur Bereitung der Gelatina, welcher aber in der Militair-Praxis immer die Gelatina aus Rinderknochen substituirt werden kann, wonach also die Aufnahme derselben in dieser Militär-Pharmakopöe überflüssig ist, und *Sevum*, von dem angegeben wird, dass es zum medicinischen Gebrauche wenig geeignet sei. Die hier noch als Bestandtheil des Isländischen Mooses aufgeführte eigenthümliche Säure nach Pfaff ist Fumarsäure. Bei *Chelidonium* sind die im Jahre 1838 bekannt gemachten Untersuchungen von Polex noch gar nicht benutzt. Was der Herr Verf. bei *Cinchona* anführt, hat gar keine wissenschaftliche Begründung. Er meint, dass nur 3 Arten *Cinchona* aufgezählt werden dürfen, zu denen alle in botanischen Büchern sich wie *Species* zum *Genus* verhielten, und diese 3 Arten seien: *C. lancifolia, C. cordifolia* und *C. oblongifolia Mutis*. Von diesen 3 Arten stammen die 3 officinellen Chinarinden, *Cortex C. pallidus, Cort. C. flavus seu regius* und *Cort. C. ruber* ab. *Cort. C. pallidus* soll wahrscheinlich die *Cort. Chinae fuscus* des Handels sein, was aber wieder mit der gegebenen Beschreibung der Rinde nicht übereinstimmt, denn nach dieser soll sie in Gestalt mehr oder weniger zusammengerollter dünner feiner Röhren vorkommen, deren äussere Oberfläche mit einem eigenthümlichen weisslich-grauen Moose bedeckt und mit Streifen bezeichnet, deren innere

Fläche blassgelb (*pallido-flava*) ist. Sollte die Loxachina, wie Ref. vermuthet, gemeint sein, so hätte ohne besondere Schwierigkeit eine passendere Beschreibung derselben gegeben werden können. *Cort. Chin. flavus seu regius* werden als gleichbedeutend genannt, indessen doch nur die letztere als officinell beschrieben. Ueber die Bestandtheile der Chinarinden sind die Angaben nicht sorgfältig genug redigirt; so soll das Chinin eine *substantia sordide alba* sein; das *principium scytodephicum* (*novissimis acidum tannicum*) soll noch nicht rein dargestellt worden sein, weil wahrscheinlich der Hr. Verf. den 6ten Band von Berzelius's Lehrbuch der Chemie 1837 nachzulesen unterlassen hat; das färbende Princip wird in den verschiedenen Chinarinden als ein verschiedenes bezeichnet, und zwar mit den Worten: *varium esse liquet*, soll wohl heissen: „*Non liquet.*" Hätte der Hr. Verf. den angegebenen Band von Berzelius's Chemie nachgelesen, so würde er die nöthige Belehrung gefunden haben über das Verhältniss, in welchem die Chinagerbsäure zu dem färbenden Prinzip der Chinarinden steht. Unter den Bestandtheilen der Chinarinden wird auch ein flüchtiges Oel angeführt, welches zuerst von Irwin entdeckt, und dann von Trommsdorff gereinigt worden ist, und zwar als ein scharfes, sehr flüchtiges Oel; von Einigen sei es nur das riechende Princip der China genannt worden. Ref. muss hier seine Unwissenheit bekennen, indem er von einem flüchtigen Chinaöl durchaus gar nichts gewusst, und die auch wohl ausgesprochene Meinung, dass der Geruch einer guten frischen Chinarinde von den Flechten und Moosen auf derselben herrühre, bisher für die richtige gehalten hat. Bei *Citrus medica* wird angemerkt, dass dem *Succus Citri* sehr gut die krystallisirte Citronensäure substituirt werden könne, was bis auf den Preis keinem Zweifel zu unterliegen scheint. Eine Vorschrift, wie die krystallisirte Citronensäure dargestellt werden könne, ist nicht mitgetheilt, wohl aber in einer Note die Belehrung, dass diese Säure *etiam e succo v. oxycocci, pruni padi, solani dulcamarae, rosae caninae etc. obtineri possit.* Ref. hätte gern das Verfahren kennen gelernt, nach welchem aus den genannten Pflanzensäften die Citronensäure mit Vortheil dargestellt werden kann. Dass *Clutia elutheria Linn.* die Mutterpflanze der Kaskarillrinde sei, ist nach unserm Verf. eine entschiedene Sache. Bei der Destillation der Meerrettigwurzel mit Wasser wird Schwefelwasserstoff (*hydrogenium sulphuratum*) und ein flüchtiges Oel erhalten; den Schwefelwasserstoff hätte Verf. gern durch eine Autorität bekräftigt gesehen; denn dass Silber- und Bleisalze mit dem destillirten Wasser schwarze Niederschläge geben, beweist zwar den Schwefelgehalt des in dem Wasser aufgelösten flüchtigen Oeles, dessen Dämpfe auch für sich denselben Erfolg hervorbringen, aber nicht die Gegenwart von Schwefelwasserstoff. *Scammonium* ist um so besser, je mehr es in Wasser auflöslich ist. Einige Zeilen weiter heisst es dann: das Scammonium

ist um so besser, eine je grössere Menge Harz es enthält. Beides kann nicht gleichzeitig richtig sein. Die früher allerdings bestandenen Zweifel über das Vorhandensein des Daturins sind durch GEIGER's Untersuchung darüber seit 1833 völlig gehoben, durften hier also eben so wenig vorgebracht werden, als die Meinung THOMSON's, dass das von Einigen in den Samen der *Datura Stramonium* gefundene flüchtige Princip kohlensaures Ammoniak sei. Die Untersuchung des aus der Wurzel von *Daucus Carota* ausgepressten Saftes von WACKENRODER ist dem Verf. unbekannt geblieben. Hinsichts der Beständtheile der *Digitalis purpurea* ist der Verf. bei LE ROYER 1824 stehen geblieben. Von *Foeniculum vulgare* sind nur die Samen usuell, bei der Dosis wird aber angegeben, dass das Oel zu 2 bis 6 Tropfen gereicht werde. Von *Glycyrrhiza* ist nur die Wurzel aufgenommen, nicht auch der käufliche *Succus Glycyrrhizae;* unter den Präparaten im 2ten Theile findet sich aber das *Extractum Glycyrrhizae.* Auch bei *Hyoscyamus niger* sind die Untersuchungen GEIGER's 1833 nicht zur Kenntniss des Herrn Verf. gelangt. Bei *Indigo* eine frühere Meinung DÖBEREINER's von einer metallischen Beschaffenheit dieser Substanz jetzt noch anzuführen, und zwar als eine noch nicht über allen Zweifel erhabene Sache, war vollkommen überflüssig. *Kino* wird eine *substantia peculiaris adstringens* genannt; dass das *Extractum e Nauclea Gambir* nicht *Kino* sei, wie der Verf. meint, sondern als eine schlechtere Sorte Catechu einige Zeit lang sich im Handel befand, ist bekannt genug. Die als von GIESBER gefundene hier aufgeführte Ratanhiawurzel musste als zum medicinischen Gebrauche untauglich bezeichnet und beschrieben werden. Von *Lac* sind folgende 5 Arten in dieser Militair-Pharmakopöe aufgenommen: Frauenmilch, Eselsmilch, Stutenmilch, Kuhmilch und Ziegenmilch. Die Anschaffung dieser Milchsorten in einer Feldapotheke zu Kriegszeiten möchte doch einige Schwierigkeiten haben. Als Physiologe lehrt der Verf., dass die Milch aus dem Chylus abstammt, und noch seine Natur gleichsam erkennen lässt (*a chylo originem petens, ejus adumbrat naturam).* Diese Belehrung war in einer Pharmakopöe unnöthig, und wäre viel besser weggelassen, denn die Milch stammt weder vom Chylus unmittelbar, sondern aus dem Blute ab, noch hat sie hinsichtlich ihrer Zusammensetzung irgend eine Aehnlichkeit mit dem Chylus, von dem sie ganz und gar abweicht. Dies hier weiter auszuführen, wäre ungehörig, da jedes passende Buch die nöthige Belehrung giebt. Ferner wird CHEVREUL die Meinung zugeschrieben, in der Milch eine eigenthümliche Säure, die Buttersäure, gefunden zu haben; diese Meinung hat CHEVREUL niemals gehabt, wohl aber hat er bei Verseifung der Butter die Buttersäure erhalten, die sich auch beim Ranzigwerden der Butter bildet. Wem soll ferner die Notiz Nutzen bringen, dass der Milchzucker durch Einwirkung von Salpetersäure in Milchzuckersäure umgebildet wird? Endlich konnte es nicht mit

Stillschweigen übergangen werden, dass von sehr vielen Einwohnern Russlands verschiedene Getränke, nämlich der Kumis der Tartaren, Arak und Arian, aus der Milch bereitet werden. Bei *Lactucarium* erfährt der Leser, dass der Verf. ein Schüler von DUNCAN d. Aelt. ist, und dass dieser noch bei ihm in gutem Andenken stehe. Die neueren Untersuchungen über die Bestandtheile des Lactucariums von WALZ und von PAGENSTECHER konnten dem Verf. noch nicht bekannt sein, wohl aber die von BUCHNER, welcher auch angiebt, dass *Lactuca sativa*, die allein vom Verf. bezeichnete Pflanze, aus welcher das Lactucarium gewonnen wird, nur wenig Ausbeute giebt, wogegen von *L. virosa* ein befriedigenderes Resultat erhalten wurde. *Lactuca virosa* wird nach dem Verf. allein zur Bereitung des *Succus spissatus (Extractum Lactucae virosae)* gebraucht, und hier wird schon die Bereitung dieses Präparats vorgeschrieben, was offenbar in den dritten Theil gehört. *Laurus Cassia* ist nach dem Verf. die Mutterpflanze der gebräuchlichen *Flores Cassiae*, und diese sind die Blüthenknospen sowohl von *L. Cassia* als von *L. Cinnamomum*. Die Anforderung ist wohl nicht unbillig, dass solche unrichtige Angaben nicht in einer Pharmakopöe vorkommen sollten. Dass die sogenannten *Flores Cassiae* nicht von den hier genannten Bäumen, sondern wahrscheinlich von *L. Malabathrum* abstammen, ist von den Gebr. NEES v. ESENBECK schon sehr lange nachgewiesen worden; dass sie aber nicht Blüthenknospen, sondern die noch nicht vollständig entwickelten, noch von dem Kelche umschlossenen Früchte sind, davon kann sich Jeder, der sie einer etwas genauern Ansicht würdigt, leicht selbst überzeugen, was denn auch der Herr Verf. nachträglich thun möge. Von *Laurus Cassia* und auch von *L. Cinnamomum* sind die Rinden gebräuchlich; bei letzterem ist unter *Usus* und *Dosis* auch des flüchtigen Oels, wie auch schon früher z. B. bei *Juniperus Sabina*, Erwähnung geschehen, ohne dass es als *usuale* aufgeführt ist. Dasselbe findet sich bei *Oleum Lavendulae*. Diese Oele kommen, bis auf das *Oleum Cinnamomi*, im 3ten Theile unter den Präparaten nochmals vor. Dem als *usuale* aufgeführten *Oleum Cajeputi* wird eine botanische Beschreibung von *Melaleuca Leucodendron* vorausgeschickt, welches von Andern jetzt gar nicht mehr als die eigentliche Mutterpflanze des Cajeputöls bezeichnet wird. Die *Color virescens* des Oeles wird *herbaceus* genannt; Ref. und Andere haben die grüne Farbe fast immer von Kupfergehalt herrührend gefunden, was dem Verf. wohl nicht vorgekommen sein muss, da er von einem etwanigen Kupfergehalt des Oels nichts erwähnt. Dass die in *Melilotus officinalis* von VOGEL gefundene krystallisirbare Substanz nicht Benzoësäure, sondern Coumarin sei, ist schon 1835 von GUILLEMETTE nachgewiesen worden, konnte also dem Verf. bekannt sein. Rührt die Angabe, dass der Moschus in Wasser und Aether völlig auflöslich sei,

von des Verf. eigener Kenntniss her? Wirklicher Moschus kann dieses Verhalten niemals zeigen. Auch ist diese Angabe mit den vom Verf. angeführten Bestandtheilen des Moschus nach den Analysen von THIEMANN und von GUIBOURT und BLONDEAU — spätere kennt der Verf. nicht — völlig unverträglich. Bei *Papaver somniferum* ist nur das Opium als *usuale* aufgeführt, die *semina Papaveris* haben gar keine, das *Oleum P.* unter den Präparaten im 3ten Th. Aufnahme gefunden. Das Opium wird auf dreierlei Weise gewonnen, nämlich das reinste als der aus den geritzten Samenkapseln tröpfelnde Milchsaft, welches aber nicht rein zu uns gelangt. Was nach Europa gebracht wird, ist durch Auspressen und Abkochen der Samenkapseln gewonnen. Eine dritte Art Opium wird durch Auspressen und Kochen der ganzen Pflanze erhalten. Das im Handel vorkommende Opium, heisst es nun unmittelbar darauf, ist höchst wahrscheinlich *(videtur simillimum)* aus allen in einem gewissen Verhältniss zusammengemischt. Eben ist ja aber behauptet worden, dass das nach Europa gebrachte Opium durch Auspressen und Abkochen der Samenkapseln gewonnen werde. Solche Widersprüche hätten vermieden werden sollen. Dass unter den Bestandtheilen des Opiums *Morphia, Narcotina, Codeia, Meconina, Narceia,* als 5 krystallisirbare Salze aufgeführt werden, kann gewiss nicht einer Unwissenheit des Verfs., sondern nur einer Unachtsamkeit zugeschrieben werden; doch ist auch diese nicht zu entschuldigen. Dann enthält das Opium auch zwei Säuren, die Meconsäure und eine andere noch nicht benannte Säure. Hinsichtlich der Wirkung kann keines der 5 Salze dem Opium selbst gleichgeschätzt werden. Bei *Piper nigrum* ist eine Vorschrift mitgetheilt, um das Piperin darzustellen. Bei *Saccharum* ist eine Abhandlung über das chemische Verhalten des Zuckers gegen die verschiedenen Reagentien eingeschaltet.

Von den sonst nicht gewöhnlich vorkommenden Arzneimitteln, die hier Aufnahme gefunden haben, möchten anzuführen sein: *Betula alba, Bidens tripartita, Centaurea calcitrupa, Cytisus scoparius, Indigo, Lepidium ruderale, Mentha Pulegium, Elaterium, Parmelia parietina, Vaccinium oxycoccos.* Dass es nicht die Absicht war, eine Auswahl von wirksamen Arzneimitteln zu treffen, und die Zahl derselben für die Feldapotheke zu verringern, geht daraus hervor, dass auch z. B. *Haematoxylon campechianum, Humulus Lupulus, Baccae Pimentae, Oryza sativa, Piper longum, Sisymbrium Nasturtium, Veronica Beccabunga* u. s. w. nicht fehlen.

Wir kommen jetzt zum zweiten Theile der Pharmakopöe, welcher die *Medicamenta mineralia et chemica* enthält.

Die Anordnung in diesem Theile ist nun eine solche, dass zuerst die reine Substanz, sie mag als solche existiren oder nicht, sie mag als Heilmittel Anwendung finden oder nicht, nach ihrem Vorkommen, ihrer Gewinnungs-

weise, ihren chemischen Eigenschaften u. s. w. beschrieben wird, worauf die daraus abgeleiteten *Usualia* folgen.

Das erste hier aufgeführte Arzneimittel, *Acidum aceticum*, ist also kein Arzneimittel, sondern die reine Essigsäure, wie sie nur mit andern Körpern verbunden vorkommt. Es wird ihre Zusammensetzung nach Mischungsgewichten angegeben, ferner, dass sie in den meisten Vegetabilien reichlich vorhanden ist, dass sie aber auch durch den Process der sauren Gährung, nämlich in Folge einer allmähligen Oxydation des Alkohol, und endlich bei der trocknen Destillation vegetabilischer Substanzen erzeugt werde. Gebräuchlich sind: 1) *Acetum commune;* 2) *Acetum destillatum;* 3) *Acidum aceticum.* Bei *Acetum commune* wird ein Recept zur Essigfabrication mitgetheilt. Statt des *Acetum destillatum* kann auch der Essig gebraucht werden, welcher aus Alkohol durch Oxydation vermittelst der atmosphärischen Luft bereitet wird, und hier wird nun, sehr passend für eine *Pharmacopoea castrensis,* ausführlich das Verfahren zur Schnellessigfabrication beschrieben; schade, dass dies nicht noch durch eine Abbildung anschaulicher gemacht worden ist. *Acidum aceticum,* d. h. nicht das ideelle, sondern das zum medicinischen Gebrauche bestimmte, wird aus 100 Th. essigsaurem Kali durch 52 Th. *Acidi sulphurici officinalis.* d. i. *rectificati,* die concentrirteste Säure aber aus Bleizucker und derselben Schwefelsäure entwickelt. Dass das letztere Destillat bleihaltig sein könne, und hierauf geprüft werden müsse, wäre nöthig gewesen anzuführen. Das officinelle *Acidum carbonicum*, dessen verschiedenes Vorkommen, und dessen sonstige Bildungsweise dem Leser nicht vorenthalten wird, soll aus Marmor oder Kreide entwickelt, ehe es aber aufgefangen wird, durch destillirtes Wasser hindurchgeleitet, und dann in Flaschen aufgesammelt werden, wahrscheinlich um in diesen Flaschen dem Heere nachgeführt zu werden. Nicht selten wird aber auch das bei der geistigen Gährung sich entwickelnde Kohlensäuregas in denselben Gebrauch gezogen, und das würde in einer Feldapotheke leicht geschehen können, wenn der Verf., was er eigentlich, wenn er consequent sein wollte, hätte thun müssen, bei *Spiritus frumenti dilutior*, die Branntweinbereitung beschrieben hätte. Bei der Beschreibung der Eigenschaften des Kohlensäuregases wird zwar der Verdichtung desselben durch FARADAY zu einem Liquidum gedacht, die Verdichtung desselben aber zu einem dichten Körper war 1840 noch nicht zur Kenntniss des Verf. gelangt. Nun folgt *Aqua acidi carbonici,* wo zuerst nochmals angegeben wird, dass die Kohlensäure aus Marmor, oder in Ermangelung desselben aus Kreide entwickelt werden soll, dann aber eine Bescreibung des Verfahrens und der Apparate gegeben wird, deren man in den künstlichen Mineralbrunnen-Anstalten sich bedient. Wir lernen hier in dem Verf. einen so eifrigen Anhänger der kohlensauren Mineralwässer kennen,

dass er sie auch für den Soldaten im Felde für unentbehrlich hält, und sich an die Schwierigkeiten nicht stösst, welche die Errichtung einer solchen künstlichen Mineralbrunnen-Anstalt für die Feldapotheke haben mag. *Acidum hydrochloricum* entsteht, wenn ein Gasgemenge von Wasserstoff und Chlor dem Sonnenlichte oder einem elektrischen Funken ausgesetzt wird, und das entstandene *Gas acidum hydrochloricum* wird aufs begierigste vom Wasser aufgesogen. Dies ist aber nur ein ideelles Präparat, wirklich *usualia sunt:* 1) *Acidum hydrochloricum conc.;* 2) *A. hydrochl. officinale* und 3) *dilutum.* Diese Säuren sind nun die gewöhnlichen, durch Absorption des Gases in Wasser gebildet, nur muss das Lutum aus Roggen- und Leinsamenmehl bestehen, und Leinwand, die mit diesem Lutum beschmiert worden, um die Fuge gewickelt werden. Um die käufliche Salzsäure auf Eisengehalt zu prüfen, soll dieselbe mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und dann mit Gallustinctur versetzt werden. Wahrscheinlich werden die Apotheker nach wie vor sich hiezu des Blutlaugensalzes bedienen, welches der mit Wasser verdünnten Säure zugemischt wird. Bei *Acidum hydrocyanicum* wiederholt sich ganz dasselbe, so dass darauf erst das eigentliche *A. hydrocyanicum medicinale* folgt. Hier muss die Fuge mit nasser Blase überzogen werden. 100 Th. der wasserhaltigen Säure sollen 2 Gran reine Säure enthalten. Bei den Eigenschaften der Blausäure führt der Verf. an, dass Einige den Geruch derselben dem der bittern Mandeln ähnlich finden, und fährt dann fort, dass verschiedene Pflanzentheile aus dem *Genus Amygdalus* und *Prunus* bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel geben, welches sehr reich an Blausäure ist. Das über dem schwereren Oele obenaufschwimmende Wasser nimmt mehr oder weniger Säure (nicht blausäurehaltiges ätherisches Oel?) auf, und wird nun *Aqua Amygdalarum* u. s. w. genannt. Bei einer vorkommenden Vergiftung mit Blausäure soll der Feldapotheker zur Ausmittelung derselben nach der hier beschriebenen Methode von Lassaigne verfahren. Die Aufnahme des Cyankaliums, *Cyanidum Potassii*, in die Pharmakopöe kann sich Ref. nicht anders erklären, als dass der Verf. seine chemischen Kenntnisse in ein recht glänzendes Licht hat setzen wollen, indem er Geiger's Methode zur Darstellung dieses Salzes, die jetzt kein Chemiker mehr befolgt, hier auseinandersetzte. Auf *Cyanidum Potassii* folgt nun wieder *Acidum nitricum*, und zwar 4 Mal, nämlich N_2O_5, N_2O_5 + Aq., N_2O_5 + 5 Aq. und *Acidum nitricum dilutum.* Aber auch *Acidum nitrico-nitrosum* und *A. hyponitricum chloratum (Aqua regia)* dürfen in einer Russischen Feldapotheke nicht fehlen. *Acidum phosphoricum*, wovon 4 Sorten aufgeführt sind, wird aus dem Phosphor durch Oxydation mittelst Salpetersäure bereitet. *Acidum sulphuricum* soll sowohl das rauchende als das nicht rauchende bereitet werden; zu beiden sind die Methoden der Darstellung be-

schrieben worden. Die Erbauung von Bleikammern im Felde wird zwar unbequem sein, indessen wird doch der Verf. die Genugthuung haben, dass selbst solche Präparate, welche andere Pharmakopöen aus den besonderen chemischen Fabriken zu besiehen nicht nur gestatten, sondern sogar vorschreiben, sämmtlich in den Russischen Feldapotheken selbst bereitet werden. Der Verf. bemerkt nämlich sehr richtig, dass, wenn auch die Schwefelsäure natürlich vorkomme, die zum medizinischen Gebrauche bestimmte Säure doch nur künstlich bereitet werde. Nicht so richtig sind seine sonstigen chemischen Angaben, so z. B., dass die wasserleere Schwefelsäure, SO_3, bei $+ 60°$ R. schmilzt, und bei einer noch mehr verstärkten Hitze sich verflüchtigt; sie schmilzt nämlich schon bei $+ 20°$ R.; dass die rauchende Schwefelsäure $2\,SO_3$ Aq. sei, wogegen Mitscherlich nur die Krystalle, welche aus der bei 0° krystallisirenden Masse der rauchenden Schwefelsäure, nach Absonderung der noch flüssig gebliebenen wasserhaltigeren Säure, zurückbleiben, nach dieser Formel, oder $SO + H_2\,OSO_3$, zusammengesetzt gefunden hat. Bei Aether, $C_4\,H_{10}\,O$, wird eine Theorie des Aetherbildungs-Processes in 21 Zeilen gegeben, die damit schliesst, dass der Aether, wenn er im Moment seiner Entstehung mit gewissen Säuren in Berührung kommt, sich wie eine Base mit diesen verbinde.

(Schluss folgt.)

Zersetzung des sauren oxalsauren Ammoniaks in der Hitze, von Balard.

Erhitzt man saures oxalsaures Ammoniak in einer Retorte im Oelbade, während man es häufig umrührt, so schmilzt es, bläht sich auf, entwickelt Wasserdämpfe und Gase. Die Gase sind dieselben, welche die Zersetzung der Oxalsäure durch die Hitze begleiten; sie bestehen in einer Mengung von Kohlenoxydgas und kohlensaurem Gas, bei welcher letzteres vorherrscht. Es condensirt sich in der Vorlage eine bemerkbare Menge von Ameisensäure, in der Vorlage und in dem Halse der Retorte findet man auch noch eine geringe Menge von ganz weissem Oxamid.

So lange das Aufblähen dauert, ist die Flüssigkeit in der Vorlage sauer und Kali entwickelt kein Ammoniak daraus; aber wenn man, sobald die Gasentwickelung aufgehört hat, mit dem Erwärmen fortfährt, so verändert sich die Auflösung und die Resultate ändern auch die Eigenschaften. Es bildet sich dann unter anderen Produkten ein gelber Stoff von bitterem Geschmack, blausaures und kohlensaures Ammoniak wird frei, und die Flüssigkeit, welche sich in dem Halse der Retorte verdichtet, wird von der Säure in der

Vorlage unter Aufbrausen aufgenommen. Bei diesem Zeichen muss man die Operation beendigen, denn die Hitze würde nach und nach die ganze Masse zerstören.

Die feste Masse, welche in der Retorte zurückbleibt, erscheint in Gestalt einer porösen und leichten Substanz, kaum gelb gefärbt, wenn die Hitze regulirt worden ist, aber von einer ziemlich dunkelrothen Farbe, wenn die Wirkung des Feuers zu stark war. Das kalte Wasser lässt, indem es auf diese Masse wirkt, das gefärbte Oxamid ungelöst, löst aber einen Stoff auf, welcher von anderer Beschaffenheit als das zweifach-oxalsaure Ammoniak ist, denn die wässrige Auflösung, deren Reaction sauer ist, durch Ammoniak neutralisirt, trübt nicht die Kalk- und Barytsalze, aber erzeugt mit diesen concentrirten Auflösungen einen krystallinischen Niederschlag, der in kochendem Wasser auflöslich ist; dieses setzt beim Erkalten sehr deutliche Krystalle an, oft gelb gefärbt, welche aber durch Knochenkohle und durch eine nochmalige Krystallisation rein und ungefärbt erhalten werden können. Diese Krystalle enthalten eine besondere Säure, Oxaminsäure *(acide oxamique)*.

Es kommt vor, dass einige Theile des zweifach-oxalsauren Ammoniaks der Zersetzung entgangen sind, und dann enthält der Niederschlag eine gewisse Menge oxalsauren Kalk; aber die Unauflöslichkeit des letztern in warmem Wasser gestattet es, ihn von dem oxaminsauren Baryt zu trennen.

Dieses Barytsalz bringt eine Entwickelung von Ammoniak hervor, wenn es mit Alkalien behandelt wird, die Flüssigkeit enthält dann nichts weiter als ein oxalsaures Alkali. Andererseits lässt dieses Salz, wenn man es der Wirkung von concentrirter Schwefelsäure aussetzt, gleiche Volumina von Kohlenoxyd und kohlensaurem Gas fahren, und die Säure, welche ungefärbt bleibt, enthält Ammoniak. Diese doppelte Art und Weise der Zersetzung, welche also zeigt, dass die Säure dieses Salzes fähig ist, wie das Oxamid, beim Zutritte der Elemente des Wassers sich in Ammoniak und Oxalsäure zu verwandeln, oder in seine Zersetzungsprodukte, gestattet, die Zusammensezzung der Oxaminsäure aus wenigen Versuchen abzuleiten. 100 Th. des Salzes geben 63,6 schwefels. Baryt und 15,4 Wasser.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass das Barytsalz 3 Aeq. Wasser enthält und dass das Atomgewicht der wasserfreien Oxaminsäure 998 ist, woraus man für die Zusammensetzung der Oxaminsäure folgende Formel ableiten kann: $C_4 O_5 H_4 N_2$.

Die Analyse des Barytsalzes bestätigt diese Zusammensetzung. Die Säure darin besteht aus:

C	30,08	4 =	300	29,94
O	49,26	5 =	500	49,90
H	3,33	4 =	24,95	2,49
N	17,33	2 =	177,03	17,67
	100,00		1001,98	100,00

Wenn man diese Verbindung mit einem verhältnissmässigen Theile eines aufgelösten Ammoniaksalzes abdampft, so erhält man beim Verdampfen und Erkalten ein Salz, welches in kleinen, sternförmig gruppirten Prismen krystallisirt, welche nur das zum Bestehen der Ammoniaksalze unumgänglich nothwendige Aequivalent Wasser enthalten.

C	22,3	4 =	300	22,5
H	5,8	12 =	75	5,6
N	26,5	4 =	354	26,5
O	45,4	6 =	600	45,4
	100,0		1329	100,0

Eine Auflösung von oxaminsaurem Ammoniak und oxaminsaurem Baryt, mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, bringt einen starken gallertartigen, halbdurchsichtigen Niederschlag hervor, welcher aber bald undurchsichtig wird. Dieser Niederschlag löst sich vollständig in der Flüssigkeit auf, wenn man die Temperatur erhöht, und diese lässt wieder beim Erkalten zarte weisse Krystallnadeln fallen, welche sich aber an ihrer Oberfläche mit metallischem Silber bedecken und sich schwärzen, wenn sie der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt werden. Eine Temperatur von 150° bringt bei ihnen dieselbe Wirkung hervor, aber entwickelt kein Wasser. Das Salz enthält 55,7 p. c. Silber. Atomgew. der Säure 1005.

Jedes dieser Salze kann dazu dienen, die Oxaminsäure darzustellen. Das Barytsalz, in der Kälte durch eine verhältnissmässige Menge Schwefelsäure zersetzt und mit vielem Wasser verdünnt, giebt beim Abdampfen der Flüssigkeit bei der gewöhnlichen Temperatur die freie Oxaminsäure. — Eine in der Wärme gesättigte Auflösung von oxaminsaurem Ammoniak, durch eine verhältnissmässige Menge von Schwefelsäure zersetzt und rasch erkaltet, scheidet ebenfalls Oxaminsäure in der Gestalt eines weissen, in kaltem Wasser wenig löslichen Pulvers aus. — Endlich erfährt das oxaminsaure Silberoxyd, über welches man einen Strom trocknen salzsauren Gases streichen lässt, bei einer gelinden Erhöhung der Temperatur eine Zersetzung, welche von einer heftigen Wärmeentwickelung begleitet ist und neben Chlorsilber freie Oxaminsäure erzeugt. Indem man den Ueberschuss der Salzsäure durch einen trocknen Luftstrom austreibt und das Gemenge von Chlorsilber und Oxaminsäure mit heissem absolutem Alkohol behandelt, erhält man durch Abdampfen der Flüssigkeit die Oxaminsäure in Gestalt eines körnigen Pulvers, farblos,

wenn man die Einwirkung der Salzsäure auf das Silbersalz gemässigt und eine allzu hohe Temperatur vermieden hat, aber etwas gelblich gefärbt, wenn diese Vorsicht nicht gebraucht wurde.

Die freie Säure besteht aus:

C	26,1	4 =	300	26,9
O	53,4	6 =	600	53,8
H	3,9	6 =	37	3,4
N	16,6	2 =	177	15,9
	100,0		1114	100,0

Wasserfrei und so wie sie in den trocknen oxaminsauren Salzen sich befindet, enthält die Oxaminsäure die Bestandtheile des wasserfreien zweifach-oxalsauren Ammoniaks weniger 1 At. Wasser. Sie verhält sich zum zweifach-oxalsauren Ammoniak wie das Oxamid zum neutralen oxalsauren. In ihrem wasserfreien Zustande würde die Oxaminsäure also isomerisch sein mit dem von Liebig und Wöhler entdeckten Alloxan. Die von den Salzen abgeschiedene Säure schliesst 1 At. Wasser ein und enthält die Elemente des wasserfreien zweifach-oxalsauren Ammoniaks.

Wie die Amide, denen sie ähnlich sein muss, kann die Oxaminsäure die Elemente dieses Aequivalentes Wasser wieder aufnehmen und so die Verbindung, aus welcher sie entstanden ist, wieder hervorbringen. Diese Rückbildung wird durch Wasser mit Hülfe der Wärme bewirkt, aber während eine Temperatur von 200° nothwendig ist, um das Oxamid durch die alleinige Wirkung des Wassers in oxalsaures Ammoniak zu verwandeln, so kann dieses schon bei 100° die Oxaminsäure analog umwandeln. Auch wenn man versucht, die Oxaminsäure abzuscheiden, indem man zur heissen Auflösung des oxaminsauren Baryts Schwefelsäure zusetzt und die Flüssigkeit bei einer erhöhten Temperatur abdampft, so erhält man nur zweifach-oxalsaures Ammoniak.

Unter den bekannten stickstoffhaltigen Säuren giebt es eine, welche sich in ihren Eigenschaften und der Art und Weise ihrer Zersetzung, welche sie beim Hinzutreten von Wasser erfährt, sehr der Oxaminsäure nähert; es ist dies die Oxalursäure, welche die Elemente von 2 At. Oxalsäure und 1 At. Harnstoff weniger 1 At. Wasser enthält und sich durch kochendes Wasser in Oxalsäure und oxalsauren Harnstoff verwandelt. Diese Uebereinstimmung u. diese Aehnlichkeit in der Art und Weise der Zersetzung treffen übrigens mit einer auffallenden Gleichheit in den Eigenschaften zusammen. Es besteht in der That zwischen der Oxalursäure und den oxalursauren Salzen, der Oxaminsäure und den oxaminsauren Salzen der innigste Zusammenhang.

Die Oxaminsäure, welche sich während der Zersetzung des zweifach-oxalsauren Ammoniaks durch die Hitze bildet, kann auch aus neutralem oxalsaurem Ammoniak erhalten werden. Dumas hat in seiner Arbeit über das Oxamid bemerkt, dass die Wärme aus dem neutralen oxalsauren Salze anfangs Ammoniak entwickele und dass daher das Oxamid später aus einem sauren Salze gebildet werde. Es war daher ganz natürlich, unter diesen Producten die Oxaminsäure zu suchen, welche auch in der That in dem festen Rückstande gefunden wurde.

Das Oxamethan und analoge Verbindungen, welche in ihrem Aequivalent die Elemente eines Aequivalentes Oxaminsäure und eines Aequivalentes Aether enthalten, können betrachtet werden wie die gewöhnlichen Aetherarten, in deren Zusammensetzung die Oxaminsäure mit eingehen würde. Um durch den Versuch dies zu beweisen, sind zwei Dinge erforderlich, entweder das Oxamethan und die analogen Verbindungen durch die directe Aetherbildung mit freier Oxaminsäure zu erhalten, oder die Oxaminsäure selbst aus diesen Verbindungen abzuscheiden. Es ist noch nicht gelungen, das Oxamethan durch die Wirkung der Oxaminsäure auf Alkohol zu erhalten, obgleich einige bis jetzt noch unvollständige Versuche diese Umwandlung als möglich erscheinen lassen, aber man konnte dagegen leicht die Oxaminsäure aus dem Oxamethan und den analogen Verbindungen ausziehen.

Dumas und Polydore Boullay haben bei ihren Untersuchungen über das Oxamethan bestätigt, dass diese Verbindung beim Sieden mit Wasser sich in Alkohol und zweifach-oxalsaures Ammoniak verwandelt; das, was über die leichte Zersetzung der Oxaminsäure durch Wasser bei 100° gesagt wurde, gestattet vorauszusetzen, dass dieses zweifach-oxalsaure Salz durch Zersetzung der Oxaminsäure selbst entstände.

Diese Voraussetzung ist in der That durch die Erfahrung gerechtfertigt. Wenn man eine wässrige Auflösung von Oxamethan der Kochhitze aussetzt, indem man mit Vorsicht zur siedenden Flüssigkeit tropfenweise Ammoniak zusetzt, um durch diese Base die Säure, welche sich beim Sieden entwickelt, zu neutralisiren, so enthält die fast vollständig neutrale Flüssigkeit weiter nichts als oxaminsaures Ammoniak, wenn sich das Oxamethan zersetzt hatte. Durch salpeters. Silberoxyd gefällt, bringt es einen gallertartigen Niederschlag hervor, welcher durch sein Aussehen, seine Auflöslichkeit in warmem Wasser, durch die Bildung der Krystalle, welche in der Kälte anchiessen, eine solche Aehnlichkeit mit dem oxaminsauren Silberoxyd zeigt, dass es unmöglich ist, diese Salze nicht für dieselben zu halten. Die Analyse bestätigte die Identität.

Das Oxamethylan und Oxamylan (aus dem Fuselölalkohol) verhalten sich auf dieselbe Weise und erzeugen dieselbe Säure.

Diese Art der Zersetzung des Oxamethans ist schon von Dumas und Polydore Boullay beobachtet worden. In ihrer trefflichen Arbeit über die Aetherverbindungen bemerkten sie, dass der Baryt, indem er auf das Oxamethan wirkt, Ammoniak entwickelt und ein wenig lösliches Salz bildet, das jedoch durch die Concentration der Flüssigkeit krystallisiren kann. Es bleibt kein Zweifel übrig, dass dieses Salz nur oxaminsaurer Baryt war. *(J. f. pr. Chem. XXV. p* 84—93.)

Kleinere Mittheilungen.

Neues Eisensalz? Hess hat beobachtet, dass sich bei Auflösung von Eisenfeile in starker Salzsäure nach einiger Zeit Krystalle absetzen, die sich in Wasser unter starkem Knistern und Gasentwickelung auflösen. Ob das Gas reines Wasserstoffgas oder Kohlenwasserstoff ist, wurde nicht untersucht. (*J. f. pr. Chem. XXV. p.* 126.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

26. Februar 1842. №. 9.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Pharmacopoeia castrensis Ruthenica. Auctore Jacobo Wylie Equite Baronetto etc. Editio quarta. Jussu Augusti Imperatoris. Petropoli. 1840.

(Schluss.)

Eine solche neutrale Verbindung, wo weder die Säure noch der Aether vorwaltet, wird der Aether oder die Naphtha der eigenthümlichen Säure genannt, so *Aether sulphuricus, aceticus etc.* Hiernach sind also gewiss die angeführten Beispiele solche neutrale Verbindungen, nichts desto weniger wird unmittelbar darauf *Aether sulphuricus* als $C_4 H_{10} O$, also genau eben so wie der Aether, der *Aether aceticus* dagegen als $C_4 H_{10} O + \overline{A}$ bezeichnet. Solche Verwirrung hätte können und sollen vermieden werden. Nachdem bei *Aether sulphuricus* die bekannte Methode der ununterbrochenen Aetherdestillation beschrieben worden ist, giebt der Verf. einen einfacheren Apparat nach Prof. Neljubin an: eine Tubulatretorte wird in ein Sandbad oder über eine chemische Lampe gebracht, die Mischung aus Alkohol und Schwefelsäure hineingegossen, und in den Tubus der Retorte mittelst eines durchbohrten Pfropfes ein gläserner Trichter eingefügt, dessen untere Mündung so enge ist, dass Alkohol nur tropfenweise aus ihm abfliessen kann. Der obere Theil des Trichters ist wie der Hals einer Flasche gestaltet, und dieser Hals ist mit einem Pfropf verschlossen, durch den ein runder eiserner Stab, welcher unten mit Werg umwickelt ist, hindurchgesteckt wird. Mittelst eines solchen Trichters kann während der Destillation eine ansehnliche Menge Alkohol in die Retorte hineingelassen werden, indem man verschie-

dentlich den eisernen Stab, welcher mittelst des Wergs die untere Mündung des Trichters verschliesst, aufhebt. Ist die im Trichter enthaltene Menge Alkohol verbraucht, so wird der Pfropf aus dem Halse desselben herausgenommen und von neuem Alkohol hineingegossen. Wenn nur kleinere Quantitäten Aether zu bereiten sind, so scheint diese Vorrichtung ganz zweckmässig zu sein. Unter Alkohol, $C_4 H_{12} O_2$, sind als *usualia* aufgeführt: 1) *Vinum generosum (album et rubrum)*; 2) *Spiritus Vini*; 3) *Sp. Vini rectificatus*; 4) *Sp. Frumenti dilutior*; 5) *Sp. Frumenti purificatus*; 6) *Sp. Frumenti rectificatus*; 7) *Alcohol purissimum*; *Alcohol absolutum*. Aus diesem Beispiel ist zugleich am besten die befolgte Anordnung zu ersehen. Bei *Vinum* ist der Weingeistgehalt von 21, mitunter ganz vortrefflichen, Sorten Wein, wie *Lacrymae Christi*, Hermitage, Champagner etc. angegeben, so dass für grosse Auswahl gesorgt ist. Bei Vergleichung der *Vis* wird die des *Vini veteris generosi* für vorzüglicher erklärt, als die des *Vini recentis*, welchem letzteren der Verf. sehr abhold ist, von dem er aber doch angiebt, dass seine *virtus inebriens potentior* sein soll, als die des *vini veteris*. Ref. hat hierüber keine Erfahrung, kann jedoch einen Grund für die Richtigkeit dieser Angabe nicht finden. Die 3 Arten *Spiritus Vini* und *Spiritus Frumenti* gehen hinsichtlich des Alkoholgehalts neben einander hin. Bei *Alcohol absolutum* zeigt der Verf., dass ihm auch die SÖMMERRING'sche Methode nicht unbekannt geblieben ist. *Supersulphas Aluminae et Potassae* ist *usualis* von *Alumina*. Da der käufliche Alaun, zwar auch natürlich vorkommend, grösstentheils künstlich bereitet wird aus den Erzen, so folgt nun, wie gewöhnlich, die Anweisung hiezu. Von *Ammonia* sind *usualia*: 1) *Ammonia liquida*; 2) *Sesquicarbonas Ammoniae*; 3) *Carbonas Am. pyrooleosus siccus et liquidus*; 4) *Hydrochloras Am.*: 5) *Acetas Am. liquidus*. Wegen 3 und 5 wird auf den dritten Theil der Pharmakopöe verwiesen. Hier wird nun bei *Oleum pyro-animale* gelegentlich angeführt, dass nach beendigter Destillation und dem Erkalten des Apparats das sublimirte Salz (*Sal Cornu Cervi*) und die alkalische Flüssigkeit (*Spiritus Cornu Cervi*), jedes besonders gesammelt werden soll. Sonst findet sich aber weder hier noch dort irgend etwas über die Eigenschaften und das sonstige Verhalten angegeben, auch nicht, dass diese Destillationsprodukte die im 2ten Theile als *Carbonas Am. pyrooleosus siccus et liquidus* aufgeführten Arzneimittel sind. Nach der verschiedenen Benennung *Sesquicarbonas* und *Carbonas Ammoniae* muss man annehmen, dass der Verf. der Meinung sei, das Verhältniss zwischen Ammoniak und Kohlensäure sei in den beiden Salzen verschieden, indessen war es sehr leicht diesem Irrthume zu entgehen, oder vielmehr schwer, in denselben zu verfallen. Von *Aqua* sind *usuales*: 1) *Aqua communis*; 2) *Aqua destillata*; 3) *Aquae minerales*. Ohne auf die

5 Arten *Aqua communis* und auf *Aqua dest.* näher einzugehen, wollen wir nur erwähnen, dass Hinsichts der Mineralwässer wegen der Wirkung und des Gebrauchs derselben auf die Resultate der chemischen Analyse nach den beigefügten Tabellen verwiesen wird. Auf diesen sind nun die Bestandtheile von 28 Mineralwässern verzeichnet, keine Notiz jedoch beigefügt, ob sie sämmtlich in den Feldapotheken vorräthig gehalten oder nach dem Bedürfniss angefertigt werden sollen. Von den natürlichen Mineralwässern kann hier keine Rede sein, denn sie befinden sich ja unter den chemischen Präparaten. *Acidum arsenicosum* nimmt 18 volle Seiten in dem Buche ein, mit Einschluss von 4 Seiten Tabellen über die verschiedenen Niederschläge mit den Reagentien. Ausser dem Verf. selbst werden wohl nur Wenige diesen langen und mühsamen Artikel durchlesen. *Subnitras Bismuthi* soll aus *Bismuthum purificatum*, dieses selbst aber durch Auflösen des käuflichen Wismuths in Salpetersäure, Fällen der Auflösung durch Wasser und dann durch Reduction des niedergefallenen *Subnitras Bismuthi* bereitet werden. Etwas hinzuzufügen, hält Ref. für völlig überflüssig. Von *Bromum* ist *usuale: Bromidum Potassii etc.* Die kohlensaure Kalkerde ist nach dem Verf. in 1600 Th. Wasser auflöslich; er hat sich aber wenigstens um eine Null geirrt, denn Bucholz giebt 16000 bis 24000 Th. an, und zwar nur von dem aus verdünnender Chlorcalciumlösung durch kohlensaures Alkali niedergeschlagenen Salze, das als ein unendlich feines Mehl ausscheidet. Hier weiter in die einzelnen Artikel einzugehen, würde für den Leser von keinem Interesse sein, denn es geht auf dem bereits zur Genüge dargelegten Wege durch die weiteren Präparate fort; so wird die Bereitung des Kreosots gelehrt, bei dem Kupfer werden die Krankheitserscheinungen bei Vergiftung durch Kupfer und das Verfahren beschrieben, um in solchen Fällen das Kupfer zu entdecken u. s. w., wobei zwar mancherlei Bemerkungen gemacht werden könnten, die aber auch eben so gut unterbleiben. Von *Ferrum* sind 17 Präparate gebräuchlich, unter diesen Schwefeleisen, Jodeisen, das rothe Salz Gmelin's aus Eisencyanid und Cyankalium, Berlinerblau. *Carbonas Ferri mellitus* wird erst im dritten Theile abgehandelt. *Ferrum pulveratum* wird auch auf die Weise erhalten, dass man über wasserleeres in ein eisernes Rohr geschüttetes Eisenoxyd bei Rothglühhitze Wasserstoffgas und zuletzt Kohlensäuregas streichen lässt; das allerdings sehr feine Pulver ist aber nicht allein ein theures Präparat, sondern kann sich auch, wenn während der Reduction des Eisenoxyds nicht sehr starke Hitze angewendet und dadurch eine Art von Zusammensinterung bewirkt worden war, sobald es an die Luft gebracht wird, leicht entzünden (Pyrophor), und wieder zu Eisenoxyd verbrennen. Zur Bereitung des *Oxydo-Sesquioxydum Ferri*, des alten *Aethiops martialis*, wird Eisenfeile in ein irdenes Geschirr geschüttet, und so viel

Wasser zugesetzt, dass es eine breiförmige Masse bildet, jedoch mit etwas überschüssigem Wasser; das Gefäss wird an einen Ort hingestellt, der ungefähr eine Temperatur von 24° R. hat, die Masse ab und zu mit Wasser besprengt, und mit einem Spatel umgerührt, was man 3 oder 4 Tage fortsetzt. Dann wird die breiförmige Masse in einem eisernen Mörser zerstossen, und über einem etwas dichten Siebe mit vielem Wasser gewaschen, bis das Wasser keine schwärzlichen Körnchen mehr mit sich nimmt. Auf dem Siebe bleibt das nicht oxydirte Eisen zurück, wogegen das Waschwasser das Oxyd mit Theilchen metallischen Eisens enthält, von welchem man das Präparat durch Schlämmen befreit. Das Eisenoxyduloxyd wird auf dichter Leinwand aufgenommen, zwischen Fliesspapier getrocknet, und gut getrocknet in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Wo der alte *Aethiops martialis* noch medicinische Anwendung findet, ist es gewiss zweckmässig, diese bekannte Vorschrift zur Darstellung des Eisenoxyduloxyds aufzunehmen, nur die gewählte Bezeichnung FeO, $Fe_2 O_3$ streng genommen nicht ganz richtig, weil sich während des Trocknens des feuchten Präparats eine gewöhnlich nicht unbedeutende Menge Eisenoxydhydrat bildet. Eisenchlorid wird dadurch bereitet, dass man in eine mit warmem Wasser bereitete Auflösung des Eisenchlorürs so lange Chlorgas hineinleitet, als dieses absorbirt wird. Auch dieses Präparat soll, wie das Eisenchlorür, krystallisirt dargestellt, und in diesem Zustande aufbewahrt werden, was seine Schwierigkeiten haben wird. Die eisenhaltigen Salmiakblumen werden durch Sublimation gewonnen. Gewöhnlich ist diese Methode verlassen worden, weil das Präparat zu ungleich ausfällt. Die durch Abdampfen einer Eisenjodürlösung von grünlicher Farbe erhaltene braune Masse nennt der Verf. *Jodidum Ferri* (Eisenjodür), und bezeichnet sie demnach auch als FeJ_2. Zur *Solutio Jodidi Ferri* soll in die Auflösung der vorigen Masse gewundener Eisendraht hineingestellt werden, und zwar auf Anrathen von TODD THOMSON, der bei dem Verf. eine ungemein hohe Autorität besitzt, so dass er ihn fast überall citirt, auch wo das Citat gar nicht passt. Hieraus hätte aber dem Verf. es doch klar werden können und sollen, dass die durch Abdampfen erhaltene braune Masse nicht mehr reines Eisenjodür ist. Das Kaliumeisencyanür soll aus dem Berlinerblau dargestellt werden. Von Kaliumeisencyanid ist weder *Vis* noch *Usus* noch *Dosis* angegeben; man sieht also nicht ein, warum der Verf. auch dieses Salz in die Pharmakopäe aufgenommen hat? Vielleicht um zu zeigen, dass er auch dieses Salz kenne und gesehen habe? Die Farbe des *Tartras Ferri et Potassae* ist *ex rubro in fuscum vergens* oder *virescens;* sie ist aber weder eins noch das andere. Von *Hydrargyrum* sind *usualia:* 1) *Hydrargyrum purificatum;* 2) *Binoxydum Hydrargyri;* 3) *Nitras Binoxydi H. liquidus;* 4) *Subnitras H. ammoniatus;* 5) *Chloridum H.;* 6) *Bichloridum*

H.; 7) *Hydrochloras Ammoniae cum Binoxydo H.;* 8) *Bijodidum H.;* 9) *Sulphuretum H. nigrum;* 10) *Sulphuretum H. stibiatum nigrum;* 11) *Bisulphuretum H.;* 12) *Bicyanidum H.* Die Abhandlung über *Hydrargyrum* und *H. purificatum* nimmt 8½ volle Seiten ein. *Binoxydum H.* ist Quecksilberoxyd, und soll durch Glühen des salpetersauren Quecksilberoxydes bereitet werden. Glaubt der Verf. etwa, dass die gewöhnliche kostensparende Methode, das salpetersaure Quecksilberoxyd mit einer der in Salpetersäure aufgelösten gleichen Menge Quecksilber zusammenzureiben, wie es auch die Preussische Pharmakopöe vorschreibt, fehlerhaft sei? dann befindet er sich sehr im Irrthume. Dass sie ihm nicht bekannt gewesen sein sollte, lässt sich doch nicht annehmen. *Subnitras H. ammoniatus* ist der *Mercurius solubilis* HAHN. Die übrigen vom Verf. gewählten Benennungen sind leichter verständlich. *Bisulphuretum H. (Cinnabaris factitia)* soll auf nassem Wege aus *Merc. praecip. alb.* und hydrothionsaurem Ammoniak bereitet werden. Von *Jodum* sind gebräuchlich: 1) *Jodum;* 2) *Jodidum Amyli:* 3) *Jodidum Potassii;* 4) *Bijodidum Hydrargyri;* 5) *Jodidum Plumbi;* 6) *Jodidum Ferri.* Bei der Reaction des Jods auf Stärkmehl wird es völlig freigestellt, einer mit Stärkekleister gemischten Auflösung irgend einer Jodverbindung (*Jodidum quodlibet)* oder der Jodwasserstoffsäure Salzsäure oder Salpetersäure hinzuzusetzen; in beiden Fällen soll eine schön blaue Farbe das Jod anzeigen. Zum *Jodidum Amyli* werden auf eine Unze Amylum 24 Gran Jod genommen. Zum Jodkalium soll das Jod mit dem Eisen in einem eisernen Gefäss unter Umrühren mit einem Spatel erwärmt werden, wie schon bei *Jodidum Ferri* vorgeschrieben war. Hierbei ist aber ein Verlust an Jod unvermeidlich, den man vermeidet, wenn man die Eisenfeile mit dem im Winter ein klein wenig erwärmten, was im Sommer nicht nöthig ist, Wasser in einem langhalsigen gläsernen Kolben übergiesst, und bei grösseren Quantitäten das Jod theilweise zusetzt, damit die in Folge des chemischen Processes eintretende Hitze nicht zu stark werde; unter öfterem Umschütteln erfolgt ohne Anwendung äusserer Wärme die Bildung des Eisenjodürs. Die Fällung desselben mit reinem kohlensaurem Kali muss heiss geschehen, weil sonst während des Abdampfens der filtrirten Flüssigkeit sich nachträglich Flocken von Eisenoxyd ausscheiden, welche ein wiederholtes Filtriren nöthig machen. Das *Bijodidum Hydrargyri* wird durch Zusammenreiben von 8 Th. Quecksilber mit 10 Th. Jod und Alkohol bereitet, was den stöchiometrischen Verhältnissen entspricht. Zur Bereitung des *Carbonas Magnesiae* sollen die Auflösungen der schwefelsauren Magnesia und des kohlensauren Natrons kalt zusammengemischt werden, weil, wenn sie heiss angewandt werden, der Niederschlag nicht so leicht ausfällt. Soll denn das in der kalten Flüssigkeit aufgelöst bleibende Salz als unnütz weggeworfen

werden? Von *Plumbum* sind als *usualia* aufgeführt: 1) *Oxydum Pl. semivitreum;* 2) *Carbonas Plumbi;* 3) *Acetas Pl. crystallisatus;* 4) *Disacetas Pl. liquidus;* 5) *Nitras Pl.;* 6) *Jodidum Plumbi.* Hier wird, wie gewöhnlich, die Gewinnung des Bleies, der Bleiglätte und die Bleiweissfabrication abgehandelt. *Potassa seu Kali* giebt folgende gebräuchliche Arzneimittel: 1) *Potassa liquida;* 2) *Hydras Potassae fusus;* 3) *Carbonas P. impurus;* 4) *Carbonas P.*; 5) *Carbonas P. liquidus;* 6) *Bicarbonas P.;* 7) *Nitras P.;* 8) *Chloras P.;* 9) *Sulphas P.*; 10) *Acetas P.;* 11) *Tartras P.;* 12) *Bitartras P.;* 13) *Tartras P. et Sodae;* 14) *Tartras P. et Ammoniae;* 15) *Tartarus boraxatus.* Ref. fürchtet, schon die Geduld der Leser ermüdet zu haben, weil er im Allgemeinen weder Belehrendes noch Erfreuendes zu berichten hatte, er übergeht daher die Kali-Präparate, und bemerkt nur noch, dass das schwefelsaure Kali, wenn es nöthig sein sollte, auch aus Schwefelsäure und kohlensaurem Kali bereitet werden kann, und dass das neutrale weinsaure Kali krystallisirt dargestellt werden soll. Von *Soda* oder *Natron,* welches in Fossilien, Mineralwässern, auch in einigen Pflanzen vorkommt, von dem Spuren (?) selbst in einigen flüssigen Theilen der Thiere nicht fehlen, sind *usualia:* 1) *Soda liquida;* 2) *Carbonas Sodae impurus (Soda cruda);* 3) *Carbonas S.;* 4) *Bicarbonas S.;* 5) *Nitras S.;* 6) *Chloridum Sodii;* 7) *Hypochloris S.;* 8) *Sulphas S.;* 9) *Subphosphas S.;* 10) *Biboras S. Stibium* liefert folgende Präparate: 1) *Sesquioxydum Stibii;* 2) *Chloridum St. liquidum;* 3) *Sesquisulphuratum Stibii;* 4) *Polysulphuretum Stibii;* 5) *Oxysulphuretum St.;* 6) *Tartras St. et Potassae.* Das *Chloridum Stibii liquidum* soll durch allmählig bis zum Kochen gesteigerte Hitze aus Schwefelantimon und Chlorwasserstoffsäure bereitet werden. *Sesquisulphuretum Stibii* soll ausser dem natürlich vorkommenden auch aus 13 Th. metallischen Antimons und 5 Th. Schwefel zusammengeschmolzen werden, nur wird durch einmaliges Schmelzen von 16 Th. Schwefelantimon und 6 Th. Weinstein, wie es zur Darstellung eines reinen arsenfreien metallischen Antimons hier vorgeschrieben ist, kein reines Metall erhalten. *Polysulphuretum Stibii* ist *Sulphur auratum Antimonii.* Die Bereitungsweise ist folgende: 11 Th. laevigirtes Schwefelantimon, 13 Th. kryst. kohlensaures Natron, 1 Th. Schwefel, 5 Th. gelöschten Kalk, 20 Th. Wasser werden in einem gut zu verschliessenden Gefäss 24 Stunden hindurch ohne Anwendung äusserer Wärme macerirt (der Verf. schreibt „digerirt"). Am folgenden Tage wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand ausgewaschen, und die vermischten Flüssigkeiten zur Krystallisation abgedampft. Hat der Verf. die von Mitscherlich gegebne Vorschrift nicht gekannt, oder glaubt er gar, dass die seinige vor der Mitscherlich's den Vorzug verdiene? *Oxysulphure-*

tum Stibii (Kermes minerale) wird durch Kochen von Schwefelantimon mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron bereitet. Die Formel 2 $(Sb_2 S_3)$ $+ Sb_2 O_3$ kann nicht als eine constante betrachtet werden, da der Gehalt an Antimonoxyd auch nach dieser Methode veränderlich ist, je nachdem das Kochen längere oder kürzere Zeit fortgesetzt worden ist; auch enthält der ausscheidende Niederschlag noch Schwefelnatrium und Wasser. Von *Sulphur* sind *usualia:* 1) *Sulphur purificatum*; 2) *S. praecipitatum;* 3) *Acid. sulphuricum;* 4) *Gas Acidum Hydrosulphuricum;* 5) *Acidum Hydrosulphuricum liquidum;* 6) *Hydrosulphas Ammoniae liquidus*; 7) *Hydrosulphas Potassae liquidus;* 8) *Polysulphuretum Potassii;* 9) *Sulphuretum Calcii. Hydrosulphas Potassae* ist, wie *H. Ammoniae*, kein Arzneimittel, sondern *revelans chemicum;* die Chemiker anderer Länder reichen mit *Hydrosulphas Ammoniae* vollkommen aus, bei den Russischen Feldapothekern ist dies nicht der Fall, sondern sie müssen auch *Hydrosulphas Potassae* haben. *Polysulphuretum Potassii (Hepar Sulphuris Kalium)* wird durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Schwefel und kohlensauren Kalis, und aus diesem Präparate wieder *Sulphur praecipitatum* bereitet. *Zincum* giebt: 1) *Zincum purificatum* (durch Schmelzen mit etwas Schwefel); 2) *Oxydum Zinci;* 3) *Oxycarbonas Z.;* 4) *Subsilicas Z. nativus;* 5) *Sulphas Z. Oxydum Zinci* kann durch Brennen des Zinks oder auch durch Glühen des *Oxycarbonas Z.* bereitet werden. Bei so freigestellter Wahl wird wahrscheinlich die erstere Methode befolgt werden, denn der Kostenpreis beider Präparate ist sehr verschieden. Wie *Sulphas Zinci,* aus welchem auch der *Oxycarbonas Z.* durch kohlensaures Natron ohne Anwendung von Wärme gefällt werden soll, eisenfrei dargestellt werden könne, wird nicht gelehrt, wohl aber verlangt, dass es kein Eisen enthalte.

Wenn wir nun die in diesem Theile abgehandelten als *usualia* bezeichneten Medicamente zusammenzählen, wobei wir weder die verschiedenen Weinsorten noch Mineralwässer in Anrechnung bringen, so erhalten wir die ansehnliche Zahl 175.

Der dritte Theil der Pharmakopöe ist überschrieben: *Praeparata pharmaceutica et Formulae.* Dass eine grosse Zahl Formeln zu Mixturen, Pulvern, Species u. s. w. aufgenommen, mag für eine *Ph. castrensis* ganz zweckmässig sein, aber die Zahl der pharmaceutischen Präparate könnte kleiner sein. Zählen wir diejenigen Arzneimittel, die eine wirkliche pharmaceutische Zubereitung, durch Digeriren, Abdampfen, Schmelzen u. s. w., erfordern, so erhalten wir 212, unter diesen 13 destillirte Wässer, 53 Extracte, 16 ätherische Oele und 44 Tincturen. Unter der Masse der unnützen, gar nicht mehr gebrauchten und also entbehrlichen Arzneimittel prangt auch *Sapo stibiatus.* Auch noch ein Paar andere Beispiele anzuführen kann Ref. sich

nicht versagen: *Succus Cochleariae compositus.* ℞ *Succi radicis Cochleariae Armoraciae bilibram, Succi Herbae Veronicae Beccabungae, Sisymbrii Nasturtii, Fumariae officinalis, singulorum libram, Succi fructus Citri Aurantii uncias viginti, Tincturae Acori Calami selibram. Misce; cum faeces subsederint liquorem effundito et cola.* Ferner: *Succus Oxycocci nitratis.* ℞ *Nitratis Potassae unciam, Succi baccarum Vaccinii Oxycocci libram. Misce; huic, si lubet, duas vel tres tincturae Acori Calami uncias utiliter addes.* Wie der Verf. solche Medicamente, deren Verderbniss in stehenden Apotheken bei der gröstmöglichsten Sorgfalt nicht verhütet werden kann, in eine *Pharmacopoea castrensis* hat aufnehmen können, wird wohl nicht dem Ref. allein unerklärlich bleiben.

Wenn der an seiner Geduld ermüdete Leser dieser Zeilen an den Ref. etwa die Frage richten sollte, warum er seinen Bericht nicht kürzer abgefasst habe, da ja schon aus dem vierten Theile des Referirten sich zur Genüge ergebe, dass man so, wie es der Verf. gethan, eine Pharmakopöe überhaupt, und ganz besonders eine *Pharmacopoea castrensis* nicht schreiben müsse, so will Ref. als ein friedliebender Mann mit dem Frager sich dieserhalb in keinen Streit begeben, sondern lieber beistimmen, muss jedoch für sich anführen, dass eben, weil der Verf. gänzlich seinen Zweck verfehlt hat, eine ausführlichere Darlegung des Gegebenen nöthig war. Für den Felddienst sollte doch vorzüglich darauf gesehen werden, dass Alles bequem zum Gebrauche und zweckmässig eingerichtet sei, und dass es leicht von einem Orte zum andern transportirt werden könne. Es gehört aber schon lange Bekanntschaft mit diesem Werke dazu, um die verlangte Sache bald und ohne Register auf einer der 800 Seiten herausfinden zu können, und zwar unter langen Beschreibungen und Belehrungen, die oft gar nicht ihrem Zwecke entsprechen. Wie soll ferner dieser Ballast von circa 600 Arzneimitteln im Felde schnell aufgestellt, wieder eingepackt und weiter geschafft werden, da es eben der Zweck der Feldapotheken ist, die im Felde stehenden Armeecorps zu begleiten, und in möglichst kurzer Zeit die für erkrankte und verwundete Soldaten erforderlichen Medicamente schnell anfertigen und verabreichen zu können? Gewiss ist bei dem heutigen Stande der Heilkunde eine so grosse Anzahl von Medicamenten nicht erforderlich, und auch die Russischen Aerzte würden mit einer zweckmässigen Auswahl zufrieden sein.

Hinsichtlich der Präparate könnte noch dem Ref. der Einwand gemacht werden, dass er die Meinung des Verf. verkannt habe, der ausdrücklich die *Praeparata pharmaceutica* von den *Medicamentis chemicis* getrennt, in besondern Abtheilungen abgehandelt, und dadurch es ausgesprochen habe, dass nur die ersteren in den Feldapotheken selbst bereitet, die letzteren aber aus chemischen Fabriken bezogen werden sollten. Dass aber eine solche Schei-

dung nicht in der Absicht des Verfs. gelegen habe, weil er sie sonst doch auch ausgeführt haben würde, ergiebt sich aus einer nähern Beachtung der in den beiden Abtheilungen abgehandelten Präparate. Ref will mehrere im zweiten Theile als *Medicamenta chemica* aufgeführte Präparate, und zwar mit den gebräuchlicheren, allgemeiner verständlichen Benennungen der Preussischen Pharmakopöe angeben, die auch der Verf. als *Praeparata pharmaceutica* anerkennen, und von denen er nicht verlangen wird, dass sie aus chemischen Fabriken bezogen werden sollen. Dahin gehören: *Aqua destillata, A. Calcariae, Bismuthum nitricum praecipitatum, Conchae ppt., Carbo ligneus, Fuligo purificatus, Chlorum et Aqua Chlori, Ferrum oxydulato-oxydatum, Ferrum oxydatum,* das feuchte Eisenoxydhydrat, als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen, *Ferrum oxydatum fuscum, Ferrum muriaticum oxydulatum* und *oxydatum, Ammonium muriaticum ferruginosum, Ferrum sulphuricum cryst., Ferrum hydrocyanicum, Tartarus ferruginosus* und *Globuli Tartari ferruginosi, Hydrargyrum depuratum, Liquor Hydrargyri nitrici oxydati, Mercurius solubilis* HAHN., *Hydrargyrum ammoniato-muriaticum, Hydrargyrum sulphuratum nigrum, Hydr. stibiato-sulphuratum, Cinnabaris* (auf nassem Wege zu bereiten), Jodstärkmehl, *Kali hydrojodicum,* Quecksilberjodid, Bleijodid, Eisenjodür, *Acetum plumbicum, Liquor Kali carbonici, Kali carbonicum et acidulum, Kali aceticum et Liquor Kali acetici, Kali tartaricum, Tartarus natronatus, Tartarus ammoniatus, Tartarus boraxatus, Sapo medicatus, Liquor Natri caustici, Natrum carbonicum acidulum, Liquor Ammonii succinici, Sulphur depuratum,* Schwefelwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffwasser, Hydrothionsaures Ammoniak und Kali, Zinkoxyd und kohlensaures Zinkoxyd, *Zincum sulphuricum. Acidum carbonicum, Aqua acidi carbonici* und die *Aquae minerales* können doch ebenfalls nicht aus chemischen Fabriken bezogen und dem im Felde stehenden Heere nachgeführt, sondern müssen zur Stelle bereitet werden; es bleibt also nichts übrig, als dass jede Feldapotheke den vom Verf. angegebenen vollständigen Apparat zur Bereitung der künstlichen Mineralwässer mit sich führe. Mit den Weinen geht dies nicht an, auch hat der Verf. keine Vorschrift zur Anfertigung der künstlichen Weine, wenn er sie gleich unter den *Medicamentis chemicis* aufgeführt hat, gegeben; es wird sich also jede Russische Feldapotheke mit einem guten Weinkeller versehen müssen. *Vinum Colchici* ist jedoch weder ein *Medicamentum chemicum* noch ein *Praeparatum pharmaceuticum,* sondern ein *Medicamentum vegetabile* oder *animale,* denn es findet sich diese Weinsorte im ersten Theile. Was von den im zweiten Theile aufgeführten *Medicamentis chemicis* gesagt ist, gilt auch umgekehrt von den im dritten Theile aufgeführten *Praeparatis pharmaceuticis,* denn hier finden wir *Oleum Cornu Cervi, Sal Cornu Cervi,*

Spiritus Cornu Cervi, Oleum Lini, Ol. Olivarum, Ol. Papaveris u. s. w. unter den pharmaceutischen Präparaten. Bei dieser verwirrten Anordnung, bei diesem Durcheinanderwerfen der Arzneimittel in 3 grosse Behälter gleichsam, ist es nun auch noch ein sehr grosser Uebelstand, dass das Register so unvollständig ist, indem es fast nur die vom Verf. angenommenen oder neu geschaffenen Namen der chemischen und pharmaceutischen Präparate enthält. Es wird genügen ein Paar Beispiele anzuführen. Es wird kohlensaures Ammoniak gesucht; man findet es nicht als *Ammonium carbonicum*, auch nicht als *Carbonas Ammoniae*, sondern als *Sesqui-* oder *Sub-Carbonas Ammoniae. Ammonium carbonicum pyro-oleosum* kommt im ersten Th. als *Carbonas Ammoniae pyro-oleosus* und im dritten Theile, im Register aber nur als *Sal Cornu Cervi* vor.

Dies führt den Ref. zuletzt noch zu der vom Verf. angenommenen Nomenclatur. Fast jede neue Pharmakopöe scheint es sich zur Aufgabe zu machen, eine neue Nomenclatur zu schaffen, was eine beklagenswerthe Verwirrung herbeizuführen droht. Von dieser Russischen chemischen Nomenclatur ist dies nun zwar nicht zu besorgen, da sie jeder wissenschaftlichen Grundlage entbehrt, und höchstens nur in Russland Gültigkeit erlangen könnte. Belege hierzu haben sich zwar schon von selbst gelegentlich herausgestellt, indessen will sich Ref. die Mühe nicht verdriessen lassen, noch einige Beispiele anzuführen. Alaun heisst *Supersulphas Aluminae et Potassae*, er wird hiernach bezeichnet als eine Verbindung von überschwefelsaurer Thonerde und überschwefelsaurer Pottasche, d. h. nach den in der Vorrede ausgesprochenen Grundsätzen: beide Basen sind mit mehr als dem Doppelten von Schwefelsäure verbunden. Phosphorsaures Natron ist *Subphosphas Sodae*, also unterphosphorsaures Natron, d. h. das Verhältniss der Phosphorsäure zum Natron beträgt weniger als die Hälfte. Das Quecksilberoxyd, HgO, heisst *Binoxydum Hydrargyri*, der Braunstein, MnO_2, heisst eben so *Binoxydum Mangani*. Sind dergleichen Angaben nicht ganz geeignet, in den Köpfen der Russischen Aerzte und Apotheker, die vielleicht aus andern Quellen sich bereits gute Kenntnisse angeeignet haben, nun aber auf das vorliegende Werk angewiesen werden, Verwirrung hervorzubringen? *Ferrosus* zeigt, wie Jeder weiss oder wenigstens wissen könnte und sollte, Eisenoxydul, *Ferricus* dagegen Eisenoxyd an; der Verf. schreibt aber *Hydrochloras Ammoniae ferrosus* und *Tartras Potassae ferrosus*, obgleich beide Präparate nicht Eisenoxydul sondern Eisenoxyd enthalten. Die Berzelius'sche Nomenclatur hat hier wieder eine Verbesserung durch den bekannten General erhalten. Gerade da, wo der Verf. die Nomenclatur von Berzelius folgerichtig erweitert hat, möchte Ref. eine kleine Veränderung vorschlagen, nämlich bei den sogenannten Wasserstoffsäuren, die doch nicht Was-

sersäuren sind, wie der angenommene Name anzudeuten scheint, also statt *Acidum hydrochloricum, hydrobromicum, hydrocyanicum, hydrosulphuricum* möchte Ref. vorschlagen: *Acidum chlorhydrogenatum, bromhydrogenatum, cyanhydrogenatum, sulphhydrogenatum* u. s. w.

Der Verf. beschliesst, im Gefühl ein tüchtiges Stück Arbeit vollbracht zu haben, sein Werk mit den bekannten Worten SENECA's: *Multum egerunt, qui ante nos fuerunt c. c.*, wogegen Ref. seinen Bericht ganz trivial schliessen will mit: *Non omnia possumus omnes. (Originalmittheilung.)*

Ueber einige farbstoffgebende Substanzen aus Flechten, von SCHUNCK.

Die Flechten, mit denen der Verf. die folgenden Versuche anstellte, waren lauter krustenförmige und bestanden aus Arten, die zu den Geschlechtern Lecanora, Variolaria und den verwandten gehören. Sie waren im Vogelsberg gesammelt, wo sie in dünnen Lagen auf Basaltfelsen wachsen. Die Flechten wurden fein gepulvert in einem Deplacirungsapparate mit Aether ausgezogen. Der Aether wurde abdestillirt und hinterliess einen bedeutenden grüngelb gefärbten Rückstand. Dieser wurde auf einen grossen Trichter gebracht und fortwährend mit Aether ausgewaschen, bis er ziemlich farblos geworden war. Die Masse wurde sodann mit Wasser ausgekocht, um jede Spur vom sogenannten Pseuderythrin zu entfernen, und endlich in warmem Alkohol aufgelöst und krystallisiren gelassen. Man erhält auf diese Weise eine vollkommen weisse Substanz, die aus ganz kleinen zusammengruppirten Krystallnadeln besteht. In Ammoniak aufgelöst und der Luft ausgesetzt, giebt sie eine tief purpurrothe Flüssigkeit, aus der Säuren einen dunkelrothen Farbstoff fällen. Insofern sie in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber leichtlöslich ist, hat sie Aehnlichkeit mit dem Erythrin von HEEREN, hinsichtlich ihrer andern Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung weicht sie aber ganz und gar davon ab. Der Verf. nennt sie Lecanorin. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{18}\ H_{16}\ O_8$.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.		
C	60,39	60,50	60,25	60,24	60,54	60,54	60,76	60,95	18	60,43
H	4,58	4,82	4,51	4,55	4,51	4,53	4,45	4,55	16	4,33
O	35,03	34,68	35,24	35,21	34,95	34,93	34,79	34,50	8	35,24

Das Merkwürdigste bei diesem Körper ist sein Verhalten zu Alkalien bei Abschluss der Luft. In kaustischem Kali oder Ammoniak, so wie in den kohlensauren Alkalien löst er sich in der Kälte und bei Abschluss der Luft ohne Zersetzung oder Färbung auf; bei Zusatz von Säuren fällt er unverändert wieder heraus. Lässt man die Lösungen aber längere Zeit stehen

oder erhitzt man sie bis zum Kochen, so wird die Substanz vollständig zersetzt. Säuren fällen nun nichts mehr aus den Lösungen, sie verursachen aber ein Brausen von entweichender Kohlensäure, selbst wenn die Substanz in kaustischem Alkali aufgelöst und die Lösung vor Berührung mit der Luft geschützt worden war. Die Zersetzung, die hierbei vorgeht, lässt sich am besten mit kaustischem Baryt beobachten. Behandelt man Lecanorin mit Barytwasser, so löst es sich in der Kälte zu einer vollkommen klaren farblosen Flüssigkeit auf. Erhitzt man diese bis zum Kochen, so trübt sie sich und bei fortgesetztem Kochen erhält man einen voluminösen Niederschlag von reinem kohlensaurem Baryt. Filtrirt man letzteren ab, fällt den überschüssigen Baryt aus der Flüssigkeit durch Kohlensäure und dampft dieselbe ein, so erhält man bei einiger Concentration grosse regelmässige prismatische Krystalle, deren Eigenschaften und Zusammensetzung vollkommen mit denen des Orcins übereinstimmen. Sie schmecken intensiv süss, lassen sich ohne Rückstand sublimiren, geben mit Ammoniak der Luft ausgesetzt eine purpurrothe Flüssigkeit und mit Salpetersäure eine blutrothe Färbung, und fällen basisch essigsaures Bleioxyd. Die Analysen führen zu der Formel $C_{16}\ H_{22}\ O_7$ für die krystallisirte Substanz. Diese Formel bedarf aber noch der Bestätigung, da die von Dumas angeführten Analysen des Orcinbleioxyds nicht damit in Einklang zu bringen sind.

Dieselbe Zersetzung wie mit Baryt erleidet das Lecanorin mit Kali, Ammoniak und selbst mit den kohlensauren Alkalien. Löst man Lecanorin in wässrigem Ammoniak auf, bringt die Lösung in eine Flasche, die man luftdicht verschliesst und lässt einige Zeit stehen, kocht dann die Flüssigkeit, bis das Ammoniak und kohlensaure Ammoniak entfernt sind, so erhält man beim Abdampfen der Flüssigkeit reines Orcin. Selbst durch lang anhaltendes Kochen des Lecanorins mit Wasser ist man im Stande, dasselbe in Orcin zu verwandeln. Auch durch trockne Destillation des Lecanorins erhält man als Destillat ein Produkt in Form einer dicken Flüssigkeit, die bald zu einer krystallinisch strahligen Masse erstarrt und leicht für Orcin erkannt wird.

Das Orcin erscheint also als vermittelndes Glied zwischen dem Lecanorin und den aus demselben entstehenden Farbstoffen. Es ist offenbar, dass es in derselben Beziehung zum Lecanorin steht, wie das Erythrinbitter von Heeren zum Erythrin.

Ausser dem Lecanorin ist in den untersuchten Flechten noch eine andere farbstoffgebende Substanz, obgleich in sehr geringer Menge, enthalten. Diese Substanz scheint mit dem von Heeren beschriebenen Pseuderythrin identisch zu seyn. Sie ist in sehr geringer Menge in dem ätherischen Auszug enthalten, wenn man die Flechten mit Aether auszieht. Am leichtesten

erhält man sie auf folgende Weise. Die fein gepulverten Flechten werden mit kochendem Alkohol ausgezogen; der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand fortwährend mit kochendem Wasser behandelt, bis sich nichts mehr auflöst.

Das Wasser setzt beim Erkalten grosse glänzende Krystallblätter oder Krystallnadeln ab. Diese Substanz stimmt hinsichtlich ihrer Eigenschaften, so wie ihrer Zusammensetzung ganz mit dem Pseuderythrin überein. Sie ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser sehr schwer löslich. Der einfachste Ausdruck der Analyse ist die Formel $C_{10}\ H_{12}\ O_4$ oder $C_{20}\ H_{24}\ O_8$ (61,68 C, 6,23 H, 32,09 O). Vom Lecanorin unterscheidet sie sich am bestimmtesten dadurch, dass sie in Ammoniak aufgelöst, der Einwirkung der Luft ausgesetzt, sich äusserst langsam in einen rothen Farbstoff verwandelt. Indessen ist die Zersetzung, die sie mit Alkalien erleidet, ganz von derselben Art. Mit kaustischem Baryt gekocht entsteht, obgleich viel langsamer, als beim Lecanorin, kohlensaurer Baryt. Die Flüssigkeit besitzt, wenn sie durch Abdampfen concentrirt wird, einen intensiv süssen Geschmack. Ob sie Orcin enthält und vielleicht noch ausserdem andere Produkte, oder nicht, liess sich wegen der geringen Menge Substanz nicht entscheiden.

Kocht man die Flechten, nachdem durch Aether alle darin löslichen Materien daraus entfernt sind, mit Alkohol aus, so erhält man beim Erkalten eine krystallinische, durch einen grünlichen Farbstoff verunreinigte Materie, die beim Waschen mit Aether weiss und rein wird. Durch eine neue Krystallisation aus Alkohol erhält man sie in Gestalt von sternförmig gruppirten Nadeln, welche trocken seidenglänzend sind; sie röthet Lackmus, ist in Alkalien leicht löslich und daraus durch Säuren wieder unverändert fällbar. Diese Materie ist in Aether unlöslich und kann ohne Zersetzung nicht geschmolzen werden. Die Analyse derselben gab 61,68 — 62,15 Kohlenstoff, 5,50 — 5,89 Wasserstoff und 32,82 — 31,96 Sauerstoff. Dieser Körper weicht in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung von dem vorher beschriebenen ab, obwohl dieser letztere in der alkoholischen Auflösung zum grossen Theil enthalten sein müsste; es scheint, als ob bei diesen leicht veränderlichen Materien die Stoffe, die zu ihrer Darstellung dienen, so wie die Temperatur, auf ihre Eigenschaften einen gewissen Einfluss ausüben, in der Art, dass man aus einem oder zwei ursprünglich vorhandenen Körpern eine Reihe von Umsetzungsprodukten erhält, wenn man sich verschiedener Mittel und Wege zu ihrer Darstellung bedient. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XLI. pag.* 157—162.*)*

Ueber die Erkennung des Eiters in kleinern Mengen, von Dr. Fr. Simon.

Die bekannten Eiterproben erfüllen meist ihren Zweck, wenn es sich um grosse Beimengungen von Eiter handelt. Bei sehr kleinen Mengen werden sie unsicher. Die Gueterbock'sche Probe, auf dem Fettgehalt des Eiters beruhend, ist unsicher, da der Verf. in einem Nasenschleime, der in dicken Ballen secernirt wurde und unter dem Mikroskop viel Pflasterepithelien mit wenig Schleimkörperchen zeigte, über $\frac{1}{2}$ p. c. Fett gefunden hat. — Nach Huenefeld erhält man durch Zusammenreiben von Eiter mit von Schleim befreiter Galle eine fadenziehende, beim Erwärmen dünn werdende Flüss., welche bei Zusatz von Alkohol und Erhitzung nur eine sehr geringe Coagulation zeigt; Schleim giebt mit Galle eine ähnliche Flüss., aus der aber Alkohol in der Wärme allen Schleim abscheidet. Es ist klar, dass dadurch geringe Mengen von Eiter im Schleime nicht nachgewiesen werden können.

Der Schleim enthält Schleimkörperchen und Epitheliumzellen in einer klaren Flüss. schwimmend, welche einen durch Wasser und Säuren coagulirbaren Stoff enthält. Wäscht man Bronchialschleim mit dest. W. und digerirt ihn dann mit einer sehr verd. Lösung von kohlens. Natron bei 30 — 40° C., filtrirt die erhaltene trübe Lösung, verdampft das Filtrat, filtrirt den Rückstand noch einmal heiss und setzt dann Alkohol von 0,83 zu, so erhält man einen flockigen Niederschlag von Schleimstoff. Derselbe ist sehr wenig in reinem W., aber in schwach alkalischem Wasser löslich, wird durch Alkohol, verdünnte Säuren, Blei-, Kupfer- u. Silbersalze, Alaun gefällt, im Ueberschuss der Essigs. und des Alauns nicht, aber im Ueberschuss der Salzs. gelöst, von Blutlaugensalz nicht gefällt — verhält sich also wesentlich wie Pyin. Wenn Schleim in Wasser kommt, so gerinnt der Schleimstoff an der Oberfläche, dadurch werden die Luftblasen zurückgehalten und der Schleim schwimmt lange auf dem Wasser; sinkt er zu Boden, so bleiben die Massen homogen, während eiterhaltige Sputa körnig werden. Daraus erklären sich z. Th. folgende Zeichen:

Reiner Schleim schwimmt, wenn er Luftblasen enthält, auf dem Wasser; reiner Eiter sinkt schnell zu Boden; eiterhaltiger Bronchialschleim schwimmt, lässt aber den Eiter in Fäden zu Boden fallen. — Reiner Schleim erscheint, im Wasser liegend, als gleichförmige, weissliche, zusammenhängende Masse; reiner Eiter bildet eine gelbliche, bis grüngelbe, oder blutig tingirte Schicht, die sich beim Bewegen leicht zertheilt und schnell wieder am Boden sammelt; eiterhaltiger Schleim bildet streifige oder kuglige, oft missfarbige leicht zertheilbare, griesliche Massen. — Reiner Schleim giebt an

Wasser kein Eiweiss ab, er sei denn mit viel Speichel vermischt; Eiter giebt dagegen Eiweiss an das Wasser ab.

Eiter im Harnblasenschleim ist oft schwer zu erkennen. In Sedimenten ist er durchs Mikroskop nachzuweisen, doch wird das Sediment, wenn der Harn schon ammoniakalisch geworden ist, so zähe und fadenziehend, dass eine sichere Unterscheidung kaum möglich ist. Eiterhaltiger Harn enthält stets Eiweiss. Letzteres wird bei saurem Harn durchs Erhitzen, bei alkalischem besser durch Zusatz starker Salpeters. erkannt. Eiterhaltiger Harn ist gleich trübe, meist blass und sauer, er bildet schnell ein gelbliches, körniges Sediment; beim Erhitzen coagulirt Albumin; beim Schütteln zertheilt sich das Sediment leicht. Ist blos Schleim da, so ist der Harn nur selten trübe, ein sich bildendes Sediment ist zähe, nicht leicht wieder zertheilbar; der abfiltrirte Harn enthält gewöhnlich kein Eiweiss.

Der Verf. hat Sputa von Phthisikern nach Trommer's Methode auf Zucker untersucht und in drei Versuchen jedesmal Zeichen von Traubenzukkergehalt erhalten. *(Hufel. Journ.* 1841. *Nov. p.* 1—14.*)*

Kleinere Mittheilungen.

Geruch der Quitten. Die Quitten riechen bekanntlich dem önanthsauren Aether ähnlich; namentlich die Schale. Wöhler liess die Schalen von 40 reifen Quitten mit Wasser destilliren. Auf dem stark riechenden und schmeckenden Destillate sammelten sich einige kleine Oeltröpfchen von intensivem Quittengeruch. Bei Destillation derselben mit Kalilauge ging ein ähnlich riechendes Oel über; die geruchlos gewordne Kalilösung wurde durch Sättigung mit Schwefels. milchig; beim Erwärmen schied sich ein über $+10^{\circ}$ flüssiges, geruchloses, in Kalilauge wieder leicht lösliches Fett ab. — Die Quittenschalen scheinen also in der That fertigen Oenanthäther zu enthalten. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XLI. p.* 240.*)*

Löslichkeit des Fibrins und coagulirten Albumins in heissem Wasser. L. Gmelin hat schon angegeben, dass sich coagulirtes Albumin bei circa 200° in W. auflöse. Wöhler und J. Vogel haben gefunden, bei Versuchen in zugeschmolzenen Glasröhren im Oelbade, dass diese Auflösung schon bei 150° Statt findet; die Lösung verhält sich wie uncoagulirbares Albumin. Bei 200° geht die Lösung schneller vor sich, aber nicht mehr ohne alle Zersetzung. — Fibrin aus Blut und mit W. ausgekochte Muskelfaser verhielten sich eben so. Die Lösung wurde durch Säuren gefällt; der Niederschlag durch Essigs. war im Ueberschuss der Säure löslich. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XLI. p.* 238—239.)

Reinigung des Schwefelkohlenstoffs. Schuetz befreite den Schwefelkohlenstoff von allem Schwefelwasserstoffgeruche, indem er ihn mit trocknem Bleiweiss schüttelte, bis letzteres sich nicht mehr bräunte, dann absetzen liess und in einem bedeckten Trichter abfiltrirte. Vielleicht ist das Abdestilliren mehr zu empfehlen, als das Abfiltriren, da bei letzterem ein ziemlicher Verlust Statt findet. *(Journ. f. pr. Chem. XXV. p.* 105.*)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Anzeige.

Um den Herren Pharmaceuten der Zollvereinstaaten, die Apotheken neu errichten oder die besitzenden renoviren wollen, den Bezug von hier aus zu erleichtern, bin ich auf Verlangen bereit, bei ganzen, vollständigen Einrichtungen in Glas und Porcellain den Eingangszoll auf Glas à 1 Gr. (4½ Kr. R. Mze.) per Stück, und bei weissem Porcellain à 2 Gr. (9 Kr. R. Mze.) per Stück im Durchschnitt zu übernehmen, wodurch sie sich eine sichere Berechnung machen, und wenn sie Beides zugleich bei mir bestellen, des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in allen Standgefässen versichert halten und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas wenigstens ein Dritttheil, bei Porcellain ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische bleifreie Glas besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

Wenzl Batka in Prag.

Reagentien-Kästen

oder tragbare Laboratorien *(Boites à réactifs)* mit den vorzüglichsten Reagentien und chemischen Geräthschaften versehen, zur qualitativen Untersuchung aller chemischen Producte, Salze, Säuren, Basen, Farben, Arzneiwaaren u. s. w. (als ein Bedürfniss der Zeit und der fortschreitenden Wissenschaften allen chemischen Gewerben unentbehrlich), sind in jeder Auswahl von 20 fl., 30 fl., 36 fl., 45 fl. (mit den physikalischen Geräthschaften bis 150 fl.); nebst Alkalimeter mit Gewichten zur Untersuchung der Soda und Pottasche à 3 fl. in zweckmässig eingerichteten Mahagonikästen zu haben bei

Wenzl Batka in Prag,
Niederlage in Zwettlhof in Wien.

Gesucht. Eine Apotheke mit einem jährlichen Umsatze von 2 bis 4000 Thlr. wird zu kaufen gesucht. Hierauf Reflectirende belieben ihre Adressen nebst Angabe der näheren Bedingungen brieflich, bezeichnet: Herrn *H. F. A. L.* zu Magdeburg, poste restante franco einzusenden.

☞ Mein Commissions-Bureau zum Ankauf und Verkauf von Apotheken, und zur Unterbringung der Herren Gehülfen, bringe ich mit der Bemerkung in Erinnerung, dass ich stets verkäufliche Apotheken, in grossen und kleinen Städten, zu mässigen Preisen nachweisen kann.

Fr. Loefasz, in Danzig.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

5. März 1842. №. 10.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Untersuchungen über den menschlichen Harn, von Dr. C. G. Lehmann.

I. Vorbemerkungen und Untersuchungsmethoden.

Der Verf. ist bei der Reihe von Untersuchungen, deren Anfang die gegenwärtige Abhandlung bildet, von demselben Gedanken ausgegangen, wie Lecanu, dass man nämlich vor allen Dingen über den normalen Urin ins Reine sein müsse. Er ist bei der Ausführung jedoch nicht sowohl auf eine grosse Anzahl von Analysen an verschiedenen Individuen, wie Lecanu, sondern mehr auf eine oft wiederholte Untersuchung des Harns an einem und demselben gesunden Individuum — nämlich sich selbst — unter genau regulirten äussern Verhältnissen bedacht gewesen. Die vorliegende erste Abtheilung enthält Voruntersuchungen über die Zersetzbarkeit des Harns in gewöhnl. Temp. und in der Hitze und die Angabe der bei Bestimmung der Bestandtheile angewendeten Methoden.

Zersetzung des Harns. Kleinere Quantitäten eines bei gemischter Kost gelassenen Morgenharns (20—30 Gr.) wurden in nur durch Papier gegen Staub geschützten Gefässen bei einer Temperatur von 12—18° C. so lange stehen gelassen, bis sie alkalische Reaction zeigten. Bei 11 Proben trat die alkalische Reaction nach 72—84 Stunden ein, bei 6 Proben nach 60 Stunden, bei 4 Proben nach 96 Stunden, bei 4 Proben nach 48 Stunden und bei 3 Proben nach 24—36 Stunden. Der während der Tageszeit gelassene Harn zersetzte sich meist schon nach 36—48 Stunden. Dass es blos die grössere Verdünnung dieses Harns war, welche die Zersetzung beförderte, geht aus folgenden 3 Versuchen hervor. Der eines Morgens gelas-

sene Harn wurde in 2 Theile getheilt, von welchen der eine mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde; beide Proben wurden, wie oben, sich selbst überlassen; der unverdünnte Harn zeigte nach 4 Tagen alkalische Reaction, der verdünnte dagegen schon nach 50 Stunden; ein ganz ähnliches Resultat wurde in zwei anderen, auf gleiche Weise angestellten Versuchen erhalten. Dass im Allgemeinen ein verdünnterer Harn sich leichter zersetze als ein concentrirterer, geht auch zum Theil daraus hervor, dass der während einer dreiwöchentlichen animalischen Kost gelassene concentrirtere Harn sich stets länger als 5 Tage bei einer Temperatur von 15—21° erhielt, während der während einer pflanzlichen Kost excernirte Harn, der weit ärmer an festen Bestandtheilen war, sich schon nach 36—48 Stunden zu zersetzen anfing. Doch eben diese letzteren Beobachtungen leiteten noch auf einen andern Grund der leichtern Zersetzbarkeit manchen Harns; dieselbe hängt nämlich gewiss auch zum Theil von dem farbigen Extractivstoffe des Harns ab, denn im Allgemeinen fand sich, dass ein tingirterer Harn sich leichter zersetze als ein weniger tingirter; so waren die oben erwähnten drei Proben des sich am schnellsten zersetzenden Harns mehr gelbroth und braunröthlich gefärbt, während die anderen Proben leichter gefärbt, bernsteingelb waren. Der bei der animalischen Kost excernirte Harn war ganz licht bernsteingelb und lieferte mit Salpetersäure sehr weissen salpetersauren Harnstoff, während der bei vegetabilischer Kost gelassene Harn röthlichgelb und der bei dreitägigem Genuss von stickstofffreien Nahrungsmitteln ausgeschiedene Harn fast braunroth gefärbt war und schon nach 12 Stunden alkalisch reagirte.

Bemerkenswerth ist, dass der Harn nicht sehr allmählig an freier Säure verlor, sondern dass in den ersten Tagen der Gehalt des Harns an freier Säure sich ziemlich gleich blieb, bis mit einem Male die Säure abnahm und nun sehr bald ganz verschwand.

Schon durch Anwendung von Reagenzpapieren kann man sich von der zuweilen mit einem Male eintretenden Umwandlung des Harnstoffes überzeugen; des Harnstoffes, weil das Auftreten der alkalischen Reaction hauptsächlich von Zersetzung des Harnstoffes herrührt, während es gewiss ein anderer Stoff ist, dessen vorher schon eingeleitete Zersetzung den Harnstoff zur Zerlegung in Ammoniak und Kohlensäure disponirt. Dass dieser den Harnstoff zur Zersetzung disponirende Stoff hauptsächlich der farbige Extractivstoff ist, geht theils aus dem Obigen, theils aus den später anzuführenden Eigenschaften dieses Pigments hervor. In Krankheiten sieht man den Harn oft schon nach wenigen Stunden alkalisch werden, solcher Harn ist entweder sehr tingirt oder er enthält geringe Mengen von Eiweiss; ein Harn, der grössere Mengen Eiweiss enthält, ist stets alsbald, nachdem er gelassen wor-

den war, alkalisch; doch wird im letztern Falle, der bei allgemeiner Zerrüttung der thierischen Oekonomie stattfindet, der Harn wohl von den Nieren selbst alkalisch excernirt; wenigstens scheint dies daraus hervorzugehen, dass bei Rückenmarksverletzungen, wo Paralyse der Extremitäten und der Harnwerkzeuge mit *Incontinentia urinae* eingetreten ist, jeder abgehende Tropfen Harn alkalisch reagirt und mit Säuren aufbraust.

Im *Diabetes mellitus* wird ein vollkommen neutraler Harn excernirt, der mehr oder weniger schnell sauer zu reagiren anfängt.

Im Allgemeinen verhält sich der Harn in höherer Temperatur wie bei längerem Stehen an der Luft, indessen bedingt hier doch die Wärme einige Modificationen. Erhitzte man Harn bis zum Sieden im Sandbade, so wurde derselbe zwar nicht alsbald alkalisch, allein immer enthielt das in einer Vorlage aufgesammelte Wasser ziemlich viel kohlensaures Ammoniak. Dass bei der alkalischen Reaction des Destillats der zu verdampfende Harn immer noch Lackmus röthete, lässt sich nicht füglich anders erklären als dadurch, dass das im Harn enthaltene phosphorsaure Natron-Ammoniak sein Ammoniak verliert und selbst sauer wird; der Harn wird nun aber nicht etwa dadurch alkalisch, dass das gebildete saure phosphorsaure Natron auf den Harnstoff einwirkt (denn man kann das saure Natronphosphat und selbst freie Phosphorsäure so lange mit Harnstofflösung kochen, als man will, immer wird der Harnstoff unzersetzt bleiben), sondern ganz einfach dadurch, dass der Harnstoff, da er hier in verdünnter Lösung ist, sich, wie bekannt, zersetzt.

Wird Harn in freier Luft zwischen 50 und 80° C. verdunstet, so wird er, wenn er bis zur Sirupsconsistenz verdunstet ist, in der Regel zwar nicht alkalisch, doch hat er einen Theil seiner freien Säure verloren. 200 Gr. Harn, dessen freie Säure, wie durch einen besondern Versuch bestimmt worden war, von 36,46 Gr. einer Losung kohlensauren Natrons gesättigt wurde, enthielten nach dem Verdunsten bei 55—63° C. nur noch so viel freie Säure, dass dieselbe durch 17,88 Gr. derselben Natronlösung neutralisirt wurde. Bei einem andern Versuche enthielt derselbe Harn (153 Gr.) vor dem Verdunsten bei circa 50° so viel freie Säure, dass zu deren Sättigung 28,53 Gr. jener Alkalilösung nöthig waren, während zur Sättigung des Verdunstungsrückstandes schon 9,813 Gr. derselben Lösung hinreichten.

Wird der gewöhnliche gesunde Harn im Wasserbade an freier Luft bei 90—100° verdunstet, so verliert er dadurch zwar nur wenig an freier Säure, allein fast immer liess sich doch einiger Verlust durch Anwendung jener verdünnten Natronlösung darthun, und besonders dann, wenn der Harn sehr verdünnt gewesen war.

Hieraus war zu schliessen, dass nicht sowohl die höhere Temperatur

als solche auf den Harn einwirke, als vielmehr, dass die längere Dauer des Verdunstens erst einen nachtheiligen Einfluss äussere. Aus dem Grunde beobachtete man das Verhalten des Harns, wenn er im Wasserbade bei einer nicht ganz bis 100° steigenden Temperatur so verdunstet wurde, dass ein durch Chlorcalcium getrockneter Luftstrom über die Verdunstungsfläche geleitet wurde. In so verdampftem Harn konnte man in den meisten Fällen nicht den geringsten Verlust freier Säure wahrnehmen. Hieraus geht deutlich hervor, dass eine Wärme von 95—100° nur auf die Dauer von nachtheiligem Einflusse auf den zu verdunstenden Harn ist. Deshalb concentrire man den Harn, so wie die meisten anderen organischen Flüssigkeiten in einer tubulirten Retorte mit tubulirter Vorlage so, dass stets ein trockner Luftstrom die Wasserdämpfe in die Vorlage fortführt, deren Tubulus mit einem sich entleerenden Gefäss durch eine Glasröhre luftdicht in Verbindung steht. Um die Summe der festen Bestandtheile eines Harns zu bestimmen, liess man immer eine kleinere Quantität Harn (10—30 Gr.) in dem bekannten Liebig'schen Austrocknungsapparate verdunsten, wobei man ganz sicher sein kann, in kurzer Zeit die festen Bestandtheile völlig unzersetzt zu erhalten. Bei leichter zersetzbaren Flüssigkeiten, z. B. Galle, Speichel, Magensaft, liess man anstatt trockner Luft trocknes Wasserstoffgas über die Verdunstungsfläche streichen und wandte bei grösseren Mengen zu verdunstender Flüssigkeiten eine Retorte mit ähnlicher Construction wie der Liebig'sche Austrocknungsapparat an.

Eine andere Frage war noch die, ob nicht vielleicht krankhafter Harn sich zuweilen leichter beim Verdunsten zersetze als gesunder. Im Allgemeinen ist diese Frage zu verneinen. Aus dem Verhalten des Harns beim Stehen an der Luft geht hervor, dass der farbige Extractivstoff des Harns oder etwaiger Eiweissgehalt die Zersetzung besonders leicht einleite und dem Harn als wahrhafte Hefe diene; allein selbst bei dieser Abdampfungsweise, wo der Harn mit so viel Luft in Berührung kommt, wird der so leicht oxydirbare Harnfarbstoff wenigstens nicht in der Art verändert, dass er nachtheilig auf den Harnstoff einwirkte. Dass das Eiweiss hier nicht so zersetzend wirken könne wie bei längerem Stehen des Harns, versteht sich von selbst, da das Eiweiss bei jener Temperatur coagulirt wird. Alkalischer oder vielmehr ammoniakalischer Harn darf aber ohne Neutralisation des Alkalis durchaus nicht verdunstet werden; solcher Harn erleidet keine bemerkbare Veränderung, wenn man ihn vor dem Verdunsten mit Schwefelsäure neutralisirt hat. Ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure schadet durchaus nichts, da man Harnstoff mit nicht allzu concentrirter Schwefelsäure kochen kann, ohne dass die geringste Zersetzung des Harnstoffes zu befürchten ist. Der eigenthümliche Schleim bei gewissen Leiden der Schleimhaut der Harnblase, welcher dem

Harn so schnell alkalische Reaction ertheilt, verliert durch Abdampfen seine nachtheilige Einwirkung auf die Harnbestandtheile und bedingt in so hoher Temperatur in keiner Weise eine Zersetzung.

Untersuchungsmethoden. Der Harn gehört unter die organischen Flüssigkeiten, bei denen es allein zu guten Resultaten führen kann, wenn man die Hauptbestandtheile aus verschiedenen Portionen bestimmt, da eine vollständige Analyse derselben Portion nur zu Zersetzungen und Irrthümern führen kann.

Der Harnstoff wurde am schnellsten und sichersten auf folgende Weise bestimmt: Der frische Harn wird bis auf $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{9}$ seines Volumens nach der oben angegebenen Abdampfungsweise concentrirt; die sirupöse Flüssigkeit wird noch warm aus der Retorte in das Vierfache ihres Volumens Alkohol von 93 p. c. gegossen und die Retorte mit Alkohol nachgespült; die alkoholische Flüssigkeit bleibt wenigstens eine Stunde lang auf dem Niederschlage stehen, damit sich alles in Alkohol Unlösliche gehörig ausscheiden und absetzen könne. Die Lösung wird darauf filtrirt und der Rückstand auf dem Filter so lange mit Alkohol von derselben Stärke ausgewaschen, bis derselbe möglichst entfärbt ist (in krankhaftem Harn adhärirt der Harnsäure häufig ein Pigment, welches sich durch Alkohol nicht auswaschen lässt). Die alkoholische Lösung wird nun bis auf $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{5}$ ihres Volumens abgedampft, in kaltem Wasser abgekühlt und allmählig mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Salpetersäure von 1,322 spec. Gewicht versetzt; hiernach scheidet sich aller Harnstoff aus, sobald man nur die Vorsicht beobachtet, das Gemisch noch einige Zeit in kaltem Wasser stehen zu lassen. Der salpetersaure Harnstoff wird dann wie gewöhnlich behandelt, d. h. auf einem Filter gesammelt und nach hinlänglichem Abtröpfeln der Flüssigkeit zwischen Fliesspapier und Ziegelsteinen ausgepresst. Dieser salpetersaure Harnstoff ist aber fast immer noch sehr gefärbt und enthält noch Salze; um diese Verunreinigungen zu entfernen und sie nicht beim Abwägen mit in Anschlag bringen zu müssen, wurde es am besten gefunden, den Harnstoff vom trocknen Filter möglichst zu entfernen und dieses mit etwas lauem Wasser auszuwaschen; dem salpetersauren Harnstoff wird dann noch so viel laues Wasser nebst dem Auswaschwasser zugesetzt, dass er sich auflöst; die nicht abgekühlte Lösung wird nun mit dem halben Volumen Salpetersäure von der erwähnten Stärke versetzt und nun erst abgekühlt und kalt stehen gelassen. Auf diesem Wege vertheilt man nicht nur noch mehr die Salze, so dass sie beim spätern Abwägen gar nicht in Anschlag zu bringen sind, sondern der färbende Stoff wird auch theils zerstört, theils in der Salpetersäure suspendirt erhalten. Der salpetersaure Harnstoff wird dann von Neuem auf ein abgewogenes Filter gegeben, ausgepresst und getrocknet. Einen Verlust an Harnstoff hat man

nach dieser Methode, den salpetersauren Harnstoff möglichst rein zu bestimmen, keineswegs zu befürchten, sobald man nur gehörig abkühlt und die Salpetersäure mit dem ausgeschiedenen Harnstoff hinlänglich lange in Berührung lässt. Wiederholte Versuche zeigten, dass der auf erwähnte Weise gereinigte salpetersaure Harnstoff nur wenig leichter war als der unmittelbar aus dem alkoholischen Extract gefällte Harnstoff; auch fand man in der von dem gereinigten Harnstoffnitrat abfiltrirten Salpetersäure nach Sättigung derselben mit kohlensaurem Baryt und Extraction des Abdampfungsrückstandes mit Alkohol kaum Spuren von Harnstoff.

Zur genauern Bestimmung des Harnstoffes versuchte man, die Basen aus dem alkoholischen Harnextracte zuvor mittelst Schwefelsäure zu fällen und darauf nach dem Verdunsten mit kohlensaurem Baryt zu sättigen, damit der Harnstoff möglichst frei von Salzen erhalten werde; allein durch die Einwirkung der Schwefelsäure bildete sich aus dem in Alkohol löslichen Extractivstoffe jener widrig riechende schwarzbraune Stoff, welcher dem Harnstoff so hartnäckig anhing, dass er von diesem nicht getrennt werden konnte, ohne dass ein Theil Harnstoff für die quantitative Bestimmung verloren ging. Dagegen ist aber ein Verlust an Harnstoff durch die blosse Einwirkung der Schwefelsäure keineswegs zu befürchten, denn selbst wenn man eine concentrirte Harnstofflösung mit einigen Tropfen des zweiten Schwefelsäurehydrats längere Zeit kochte, blieb der Harnstoff völlig unzersetzt, was sich am leichtesten durch Zusatz von Alkohol darthun lässt; dieser schlägt nämlich, wie bekannt, das schwefelsaure Ammoniak nieder, nicht aber den schwefelsauren Harnstoff.

Versuche mit Auflösungen bestimmter Mengen von Harnstoff in dest. Wasser führten zu dem Resultate, dass bei Zusatz von einem g l e i c h e n Vol. Salpeters. 4 p. c. Harnstoff noch ganz leicht durch abgeschiedne Krystalle nachgewiesen werden. Bei grösserer Verdünnung ist eine Vermehrung der Salpetersäurequantität (welche dem Verf. nie das von Lecanu angegebne, eine Zersetzung andeutende Aufbrausen verursachte) von Nutzen, so dass bei Anwendung eines doppelten Vol. Salpeters. und Abkühlung auf 0° noch $3\frac{1}{2}$ p. c. Harnstoff bestimmt werden können. Geringere Mengen bis $1\frac{1}{2}$ p. c. lassen sich nur noch durch die leichte Efflorescenz der salpeters. Verbindung entdecken, 1 p. c. endlich lässt sich nicht füglich ohne Concentration der Flüss. bestimmen.

Der Harnstoff wurde aus dem salpetersauren Harnstoffe berechnet, nachdem man sich überzeugt hatte, dass das Nitrat sich im Wasserbade bei einem gleichzeitigen Strome trockner Luft ohne Bildung von salpetersaurem Ammoniak trocknen lasse und dann kein Wasser mehr gebunden enthalte. Hiernach war der salpetersaure Harnstoff als zusammengesetzt anzusehen aus

52,78 Th. Harnstoff und 47,22 Th. Salpetersäure. Eine Lösung ganz reinen Harnstoffes ward mit Salpetersäure gefällt; das salpetersaure Salz, um es von anhängender Salpetersäure zu befreien, auf ein Filter gebracht, mehrmals mit eiskaltem Wasser ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet. Um sich zu überzeugen, dass sich in der Hitze kein Ammoniaksalz gebildet hatte, ward ein Theil des trocknen Salzes in Alkohol aufgelöst, vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt und stehen gelassen, es schieden sich aber keine Flocken eines schwefelsauren Salzes ab. 3,187 Gr. des trocknen Salzes wurden in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt digerirt, die filtrirte Flüssigkeit abgedampft und mit Alkohol von 93 p. c. ausgezogen; auf diese Weise erhielt man 1,687 Gr. Harnstoff und 3,616 salpetersauren Baryt, welcher 1,498 Gr. Salpetersäure enthält.

Harnstoff	52,93	1	52,78
Salpetersäure	47,00	1	47,22

Die quantitative Bestimmung der Harnsäure wurde meist aus demselben Harnextracte bestimmt, aus welchem durch Alkohol Harnstoff, Extractivstoffe und einige Salze entfernt worden waren. Der in Alkohol unlösliche Rückstand ward nicht erst mit Wasser ausgewaschen, damit sich nicht etwas Harnsäure in demselben auflöse, sondern unmittelbar mit Salzsäure, welche nur den Harnblasenschleim mit der Harnsäure ungelöst lässt. Die letztere Säure wurde durch verdünnte Kalilauge vom Schleime getrennt und aus der Kalilösung durch Salzsäure, Essigsäure oder Salmiak gefällt; die Harnsäure oder das harnsaure Ammoniak wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und ihr Gewicht bestimmt. In der Regel fällte man die Harnsäure aus der Kalilösung nicht durch Salzsäure, sondern durch Essigsäure oder Salmiak, und zwar aus dem Grunde, weil durch Salzsäure der mit der Harnsäure vom Kali aufgelöste Schleim zugleich mit gefällt wird. Man erhält dann ein Plus von Harnsäure und sehr wenig Schleim *, wenn man blos den von Kali nicht gelösten Theil als Schleim in Anschlag bringt. Dass die Harnsäure von Essigsäure aus der Kalilösung vollständig gefällt werde, hat der directe Versuch gelehrt. Man löste 2,356 Gr. reine Harnsäure in verdünnter Kalilauge auf, fällte die Lösung mit Essigsäure, liess die Flüssigkeit einige Zeit stehen, filtrirte und süsste mit essigsäurehaltigem Wasser aus; der Präcipitat wog getrocknet 2,353 Gr.; die durchfiltrirte Flüssigkeit wurde abgedampft und in Alkohol gelöst, nur einige Flocken blieben ungelöst. Hierbei ist aber zu bemerken, dass bei der quantitativen Bestimmung der Harnsäure immer zwei Punkte zu beachten sind, nämlich 1)

* Deshalb hat auch wohl LECANU so äusserst geringe Mengen Schleim im Harn gefunden.

dass die Essigsäure zu heisser Lösung von harnsaurem Kali gesetzt werde, weil, wie es scheint, die beim Erkalten vor sich gehende krystallinische Ablagerung der Harnsäure erst eine vollständige Ausscheidung derselben bedingt, und 2) dass man mit kaltem und säurehaltigem Wasser aussüsse, weil sich sonst etwas Harnsäure wieder auflösen würde. Setzt man zu schleimhaltiger Kalilösung Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction, so wird der Schleim nicht mit gefällt; der Verf. pflegte daher den mit in die Lösung des Kalis übergegangenen Schleim so zu bestimmen, dass er nach Entfernung der Harnsäure die Lösung des essigsauren Kalis stark eindunstete und dann Alkohol zusetzte; das Unlösliche wurde als Schleim bestimmt. Da nach eben angegebener Methode die Harnsäure von Salzen und Extractivstoffen durch verdünnte Salzsäure getrennt worden war, so konnte der Rückstand nichts als Schleim sein; die essigsaure Lösung wurde durch Blutlaugensalz gefällt; Harnsäure enthielt er nicht, da Salpetersäure damit nicht die bekannte Reaction auf Harnsäure gab.

Zur Fällung der Harnsäure aus der Kalilösung wandte der Verf. ebenfalls wegen des Schleims oft Salmiak an; er überzeugte sich nämlich, dass Salmiak die Harnsäure nicht nur vollständig ausfällt, wenn man das Gemisch nur genügend lange stehen lässt, ehe man filtrirt, sondern auch, dass der Schleim durch das freiwerdende Ammoniak in Lösung erhalten wird. Die vom harnsauren Ammoniak abfiltrirte Flüssigkeit wurde vorsichtig zur Trockne verdampft und mit Wasser übergossen, ohne umzurühren; Salmiak und Chlorkalium lösten sich allmählig auf und hinterliessen eine graue flockige, schleimige Masse, in der durch Salpetersäure keine Spur von Harnsäure entdeckt werden konnte. Indessen zog er doch gewöhnlich den Gebrauch der Essigsäure vor, da das harnsaure Ammoniak in einigen Versuchen sich schleimhaltig erwies, indem es, mit Essigsäure digerirt, eine durch Blutlaugensalz fällbare Lösung gab.

Um den Gehalt des auf diese Weise präcipitirten harnsauren Ammoniaks an Harnsäure zu bestimmen, wurde aus reinem harnsaurem Kali durch Salmiak bereitetes harnsaures Ammoniak mit Salzsäure und nicht mit Essigsäure digerirt, weil sich dieses Salz nicht eben leicht durch Säuren zerlegen lässt. Erst nach einer Digestion von 24 Stunden und vollkommnem Erkalten wurde das Filtriren vorgenommen, dann mit essigsäurehaltigem Wasser ausgesüsst und der Niederschlag im Wasserbade getrocknet. Das zu den Versuchen verwandte harnsaure Ammoniak liess sich übrigens ohne Aschenrückstand verbrennen.

	Gef.		Ber.
$C_{10}H_8N_8O_6$ =	86,36	86,46	86,7
H_8N_2O =	13,64	13,54	13,3

Um den ganzen Gehalt eines Harns an freier und gebundener Milchsäure zu bestimmen, wurde unter mehreren anderen Methoden die folgende am besten gefunden und am häufigsten angewandt. Der Harn wurde, wie bei der Harnstoffbestimmung, bis auf $\frac{1}{7}$ oder $\frac{1}{9}$ seines Volumens abgedampft und der sirupöse Rückstand mit dem Vierfachen seines Volumens Alkohol von 90 p. c. gemischt und filtrirt. Durch den Alkohol wird aber keineswegs alle Milchsäure aus dem Rückstande ausgezogen; es werden dadurch zwar die milchsauren Alkalien und die freie Milchsäure extrahirt, indessen bleibt ein Theil Milchsäure mit einem in Alkohol unlöslichen Extractivstoffe verbunden zurück, so dass das Wasserextract des gesunden Harns stets noch Lackmus röthet. Um nun auch diese Milchsäure bestimmen zu können, wird der mit Alkohol hinlänglich ausgelaugte Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, darauf abgedampft und mit Alkohol extrahirt; dieser löst das nun gebildete milchsaure Ammoniak auf, welches dem alkoholischen Extracte des Harns zugefügt wird. Nachdem der Alkohol des spirituösen Extractes möglichst entfernt worden ist, wird der Rückstand zur Sättigung der freien Milchsäure zunächst mit kohlensaurem Zinkoxydhydrat digerirt und darauf, um die an Alkalien gebundene Milchsäure mit Zinkoxyd zu vereinigen, mit essigsaurem Zinkoxyd versetzt. Die zur dicken Sirupsconsistenz abgedampfte Flüssigkeit wird nun von Neuem mit Alkohol ausgezogen; dieser löst Harnstoff, essigsaure Salze, Salmiak und Extractivstoffe auf, hinterlässt aber das milchsaure Zinkoxyd meist als ein grauweisses Pulver; da dieses aber schon beim Erhitzen bis auf 200° C. (wo sich bekanntlich das reine milchsaure Zinkoxyd noch keineswegs zersetzt) sich etwas schwärzt, und da es beim Auflösen in Wasser einige Flocken hinterlässt, so kann die Milchsäure nicht unmittelbar aus dem so erhaltenen milchsauren Salze bestimmt werden; deshalb wurde die Lösung dieses Salzes filtrirt und kochend mit kohlensaurem Natron gefällt. Trotz alles Aussüssens färbte sich der Niederschlag beim Glühen; um daher durch Reduction und Verflüchtigung des Zinks keinen Verlust zu erleiden, wurde das kohlensaure Zinkoxyd vor dem Glühen mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure befeuchtet und dann erst aus dem geglühten Zinkoxyd die Milchsäure berechnet.

Fast wichtiger noch als die Bestimmung des ganzen Milchsäuregehaltes eines Harns ist es im Allgemeinen, zu wissen, wie viel freie Milchsäure im Harn enthalten ist. Es liegt auf der Hand, dass ein blosses Sättigen der freien Säure eines Harns mit einer Alkalilösung von bestimmter Concen-

tration keineswegs zur Bestimmung der freien Säure eines Harns verwandt werden kann. Der Verf. wandte daher folgende, fast überall ausführbare Methode an. Den sauren Harn versetzte er zunächst mit Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryt, bis kein Niederschlag mehr entstand; derselbe wurde sorgfältig mit verdünnter Salzsäure (damit der gefällte phosphorsaure Baryt sich wieder löse) und dann mit destillirtem Wasser ausgewaschen, hierauf noch mit schwefelsäurehaltigem Wasser gekocht, filtrirt und sein Gewicht bestimmt. Eine andere Quantität Harn wurde mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt so lange digerirt, bis alle saure Reaction verschwunden war: die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit Essigsäure oder Salzsäure etwas angesäuert und durch Chlorbaryum gefällt; auch dieser Niederschlag wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht und dem Gewicht nach bestimmt Die Differenz der beiden Gewichte gefällten schwefelsauren Baryts giebt uns eine Menge schwefelsauren Baryts, dessen Basis gerade hinreichend gewesen sein würde, um die im Urin enthaltene Milchsäure zu sättigen. Da sich im Harn fast immer mehr Aequivalente Schwefelsäure als Milchsäure befinden, so lässt sich diese Methode in den meisten Fällen ohne weiteres anwenden; hätte man aber Grund, zu glauben, dass mehr Milchsäure- als Schwefelsäureäquivalente im Harn enthalten wären, so brauchte man blos den zu untersuchenden Harn mit einem Alkalisulfat zu versetzen, denselben dann in 2 Theile zu theilen und dann nach vorgeschriebener Weise zu untersuchen. Man sieht, dass bei Anwendung dieser Methode einerseits kein Verlust freier Säure durch etwaiges Abdampfen oder andere Agentien zu befürchten ist, und dass andererseits freie Phosphorsäure oder saures phosphorsaures Natron der genauen Bestimmung der freien Milchsäure keineswegs hinderlich sind.

Den färbenden Extractivstoff im Harn würde der Verf. gar keiner Erwähnung würdigen, wenn derselbe nicht von einiger Wichtigkeit für die Physiologie wäre. Da der Verf. in einer spätern Abhandlung seine Beobachtungen über die färbenden Materien des Harns mitzutheilen gedenkt, so erwähnt er hier nur, dass der farbige Stoff im gesunden Harn wohl zu unterscheiden ist von den wieder unter sich verschiedenen Pigmenten krankhaften Harns. Das Pigment des gesunden Harns unterscheidet sich von anderen im Harn beobachteten Pigmenten dadurch, dass es sich in Wasser, Alkohol und Aether fast gleich leicht auflöst, nie ganz trocken erhalten werden kann, Lackmus fast immer seines Milchsäuregehaltes wegen röthet, weder durch Gerbsäure noch durch Quecksilberchlorid gefällt wird, nur durch Zink und Salzsäure entfärbt, aber nicht durch Eisenvitriol, Alaun, Alaunerdehydrat, Bleizucker und Bleiessig verändert wird. Von Thierkohle wird es leichter als andere den Harn färbende Materien aufgenommen; an der Luft,

durch Säuren, Zinnchlorür und Alkalien, vorzüglich Ammoniak, wird es dunkler braunroth gefärbt, während andere rothe, mehr der Harnsäure anhaftende Stoffe durch Luft und durch verdünnte Säuren meist lichter roth gefärbt werden. Dies alles gilt nur von dem unveränderten, aus der Harnblase ausgeschiedenen Farbstoffe, nicht aber von dem beim Erwärmen sich bildenden braunen Extractivstoffe. So rein als möglich erhielt man nämlich diesen Stoff, indem man Harn gefrieren liess; die vom Eise abgegossene und ausgepresste Flüssigkeit hat eine ganz andere Farbe als der durch Wärme concentrirte Harn; das Pigment ist nicht so schmutzig braunroth, sondern mehr feurig rothgelb; die Lösung wurde unter der Luftpumpe neben grossen Mengen von Chlorcalcium eingedampft, mit möglichst wenig absolutem Alkohol extrahirt, der Harnstoff unter der Luftpumpe zum Krystallisiren gebracht und dann zwischen Fliesspapier ausgepresst. Das Papier wurde mit alkoholhaltigem Aether abgespült und dadurch fast gänzlich entfärbt; der Verdunstungsrückstand wurde endlich, um das Pigment möglichst rein zu erhalten, noch mit gewöhnlichem Aether extrahirt. Es ist schon oben erwähnt worden, dass dieser Stoff es ist, der den Harn so leicht zur Zersetzung disponirt; auf die erwähnte Weise dargestellt, ist er breiartig und ohne Geruch; wird er aber etwas befeuchtet und der Luft bei mittlerer Temperatur ausgesetzt, so fängt er schon nach 1—1½ Stunde an, widrig zu riechen. Versetzte man eine wässrige Lösung dieses Stoffes mit etwas verdünnter Milchsäure oder Essigsäure, so entwickelte sich nicht nur kein Geruch, sondern die Farbe der Flüssigkeit blieb auch lange Zeit (5 Tage) völlig unverändert. Es ist dies bemerkenswerth, da die unten angeführten Beobachtungen anzudeuten scheinen, dass ein säurereicher Harn weit langsamer sich zersetze als ein säurearmer, aber stark tingirter.

Um die mit dem Harn ausgeschiedenen Mineralstoffe quantitativ zu bestimmen, wurde eine bestimmte Quantität Harn mit etwas Salpetersäure vermischt und auf dem Sandbade abgedampft; auf diese Weise wird schon beim Verdunsten der Flüssigkeit der grösste Theil des Harnstoffes zerstört. Fing die Flüssigkeit an, sirupartig zu werden, so setzte man eine neue Quantität Salpetersäure zu und erhitzte dann allmählig weiter, bis die Masse vollkommen eingeäschert war. Sollten die Chlormetalle zugleich mit quantitativ bestimmt werden, so wurde die Salpetersäure nur vorsichtig angewandt, damit kein Chlormetall zersetzt würde und somit Chlor verloren ginge. In den meisten Fällen wandte man jedoch diese Methode nicht an, sondern bestimmte aus einzelnen Harnportionen die Schwefelsäure, Phosphorsäure, das Chlor und den Kalk. Der Kalk wurde unmittelbar aus dem frischen gesunden Harn durch oxalsaures Ammoniak gefällt, filtrirt, geglüht und dem Gewicht nach bestimmt. Um die Schwefelsäure aus dem Harn ohne Einäsche-

rung zu bestimmen, wurde derselbe mit etwas Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Baryt versetzt; der Niederschlag wurde mit Salpetersäure erst ausgekocht, dann filtrirt und als schwefelsaurer Baryt bestimmt; aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit wurde zugleich auch die Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Dieser Niederschlag enthält aber eine Menge organischer Materien und zugleich Chlorblei; dieses kann zwar durch Aussüssen des Niederschlages mit siedendem Wasser entfernt werden, allein zur Zerstörung alles Organischen muss er in Salpetersäure aufgelöst, abgedampft und geglüht werden; der Glühungsrückstand wird mit Schwefelsäure und Alkohol zerlegt, um aus dem schwefelsauren Bleioxyd die Phosphorsäure berechnen zu können. Kam es darauf an, nur den Chlorgehalt eines Harns quantitativ zu eruiren, so fällte man den mit Salpetersäure stark angesäuerten Harn mit salpetersaurem Silberoxyd und kochte auch diesen Niederschlag erst mit Salpetersäure aus, ehe das Chlorsilber geglüht und abgewogen werden konnte.

Kennen wir den Gehalt eines Harns an festen Bestandtheilen überhaupt, an Mineralstoffen, an Harnstoff, Harnsäure und Schleim, und haben wir die Quantitäten des wässrigen wie des alkoholischen Extractes genau bestimmt, so lassen sich gewiss die Extractivstoffe, zumal bei dieser wiederholten Controle einer Analyse durch die andere, auf das Genaueste berechnen.

Der Harn enthält bekanntlich nicht selten Eiweiss; dasselbe lässt sich aber, wenn seine Menge nur gering ist, nicht so leicht entdecken, als man vielleicht glauben sollte. Der Verf. hat Harn untersucht, der deutlich sauer reagirte, von lichtbernsteingelber oder rothgelber Farbe war (nicht blass, schwach gelblich, wie eiweissreicher Harn), in dem blosses Kochen kein Opalisiren, geschweige denn eine deutliche Coagulation hervorbrachte, aus dem selbst kalte Salpetersäure keine Trübung hervorrief und der nach genauerer Untersuchung sich doch eiweisshaltig erwies. Indessen lässt es sich sehr häufig, vorzüglich bei so geringen Mengen, keineswegs entscheiden, ob man es mit Harnblasenschleim oder mit Eiweiss zu thun habe, denn beide lösen sich in Kalilauge, so wie in Essigsäure, und werden aus der letztern Lösung durch Kaliumeisencyanür gefällt. Bei den so häufig vorkommenden und häufig verkannten Leiden der Harnblase sind überhaupt die Proteïnverbindungen schwer von einander zu unterscheiden. In solchen Fällen, wo theilweise Vereiterung der uropoetischen Organe stattfindet, ist die mikroskopische Untersuchung der unsichern, langwierigen chemischen Analyse bei weitem vorzuziehen. Bei katarrhalischen Leiden der Blase findet man immer eine grössere Menge Epithelialzellen im Harnblasenschleime. Im Allgemeinen wurde gefunden, dass sich das Eiweiss im Harn noch am besten nachweisen lässt, wenn der Harn mit Salpetersäure gekocht wird; auf dieselbe Weise hat der

Verf. ihn auch quantitativ zu bestimmen gesucht, indem er den Niederschlag mit Essigsäure digerirte, die nur einen Theil Schleim mit auflöst; das Eiweiss wurde dann durch kohlensaures Ammoniak präcipitirt, welches, wie schon oben erwähnt, den Schleim, wenigstens grösstentheils, aufgelöst lässt, während das Eiweiss präcipitirt wird.

Wahrhaftes Fibrin ist dem Verf. im Harn nie vorgekommen, obgleich er in einigen Fällen, wo das Verhalten des Harns oder die Krankheit solches vermuthen liess, genau darauf untersucht hat. Ueber die Proteïnverbindung, die sich im Harne Schwangerer findet und von NAUCHE Kiessteine genannt wurde, wird später das Nöthige bemerkt.

Hippursäure wurde nur im Harne Diabetischer gefunden; die Art und Weise, wie der Verf. dieselbe daraus ausgeschieden, hat er früher mitgetheilt *.

Die verschiedenen Methoden, nach denen man den Harnzucker aus dem diabetischen Harn rein darzustellen und quantitativ zu bestimmen versuchte, sind später unter der Rubrik „Diabetischer Harn" ausführlich anzugeben, da solcher Harn ohnedem eine besondere chemische Behandlung erfordert.

Cystin, Harnoxyd und oxalsauren Kalk hat der Verf., aller Bemühungen ungeachtet, nie im Harn finden können, obgleich sich vermuthen lässt, dass diese Stoffe gewiss häufiger in krankhaftem Harn vorkommen, als man sie bisher gefunden hat. *(Journ. f prakt. Chem. XXV. p. 1—21.)*

Ueber Mecca-Sennesblätter, von Dr. THEODOR MARTIUS.

Bei Abfassung meines Handbuchs der Pharmakognosie habe ich die alexandrinischen, tripolitanischen und ostindischen Sennesblätter als diejenigen Sorten aufgeführt, welche vorzugsweise im deutschen Handel vorkommen. Da man zu jener Zeit allgemein annahm, dass die Sennesblätter stets aus Afrika bezogen würden, so glaubte ich auch, dass selbst die damals seltenen sogenannten Tennavella Sennesblätter ihren Ursprung in jenem Lande haben müssten, ob sie schon aus Ostindien zu uns gebracht werden. Ich wurde in dieser Ansicht vorzugsweise durch eine Nachricht von ADAMS bestärkt, welcher berichtet, dass die indischen Sennesblätter aus dem persischen Meerbusen nach Ostindien eingeführt würden. Da es mir schon früher mehrfach geglückt war, aus dem vaterländischen Namen die Abstammung irgend

* Diese, im J. f. pr. Ch. VI. p. 114 ff. angegebne Methode besteht in der Behandlung des inspissirten Urins mit Aether. Aus der äther. Lösung krystallisirt die Hippursäure und wird durch Umkrystallisen aus möglichst wenig kochendem W. gereinigt.

einer Drogue zu ermitteln, so war es mir erfreulich, von dem sich damals hier befindenden Herrn Professor FRIEDRICH RUECKERT zu vernehmen, dass Tennavella dünne Nilsenna heissen könne. Eine solche Auctorität konnte meine Meinung nur noch mehr befestigen. — In der letzten Zeit brachte ich übrigens in Erfahrung, dass diese ausgezeichnete Sennesblättersorte ihren Namen der ostindischen Stadt Tinnevelly bei Pallankottah im Gouvernement von Madras verdankt, und, dass sie weder aus dem persischen Meerbusen, noch aus Aegypten kommt. Da übrigens auch einige andere Sennesblättersorten seit jener Zeit bei uns eingeführt worden, so könnte diese Drogue am besten nach den Ländern, aus welchen sie bezogen wird, zusammengestellt werden. Etwa in folgender Art:

1) Afrikanische Sennesblätter:
   a. Alexandrinische Senna.
   b. Tripolitanische Senna.
   c. Tunis-Senna.
   d. Senegal-Senna.
2) Asiatische Sennesblätter:
   a. Aleppo- oder Syrische Senna.
      α. schmalblättrig.
      β. breitblättrig.
   b. Ostindische Senna.
      α. Tinnevelly-Senna.
      β. Gewöhnliche ostindische Senna.
   c. Mecca-Senna.

Von den afrikanischen Sennesblättern sind die alexandrinischen in der letzten Zeit so zerstückt und in so hohem Grade mit Cynanchumblättern gemischt vorgekommen, dass sie schwer angewendet werden konnten; besser waren die tripolitaner. Dagegen scheinen die tunesischen selten vorzukommen, während die Senegal-Senna, so viel mir bekannt, nur einmal versuchsweise eingeführt worden ist. Von den asiatischen Sennesblättern sind seit etwa drei Jahren die sogenannten Aleppo-Sennesblätter (zuerst durch BASSERMANN beschrieben) eingeführt worden. Von ihnen besitze ich zwei sehr leicht zu unterscheidende Sorten. Die Tennavella-Senna ist so bekannt und unterscheidend, dass sie zu einer Verwechselung mit den Meccasennesblättern so wenig Veranlassung geben kann wie die aleppische; blos die gewöhnlichen ostindischen dürften in dieser Beziehung in Betracht kommen. — Diese Meccasennesblätter nun, denen die nachfolgenden Zeilen vorzugsweise gewidmet sein sollen, sind mir durch die Güte des rühmlichst bekannten Handlungshauses Teodorovich und Stettner in Triest erst vor wenigen Wochen zugekommen. Im verflossenen Jahre wurden sie in grösserer Menge,

in Ballen von 500 Pfd. Wiener Gewicht nach Triest eingebracht. Wie es schon eine oberflächliche Besichtigung beweist, so finden sich diese Sennesblätter in den verschiedenen Ballen nicht von gleicher Beschaffenheit, indem bei dem Einen eine grössere Menge schmaler Blätter gefunden wird, während bei den anderen breitere Blätter, jedoch genau von derselben Farbe, Form und Zeichnung zu bemerken sind, ein Umstand, der leicht zu erklären ist. — Nach gefälliger Mittheilung des genannten Handlungshauses ist diese Mecca-Senna aus der Provinz Hedschas im peträischen Arabien nach Aegypten eingeführt worden. Irre ich nicht, so wird dieselbe von der *Cassia lanceolata* FORSKAL gesammelt. Nach den Berichten dieses Naturforschers nämlich findet sich die genannte Cassienart an der ganzen Ostküste des rothen Meeres bis zu den Grenzen von Yemen häufig. Was nun ihre nähere Beschreibung anbelangt, so finde ich sie von dem eigenthümlichen Geruche der Sennesblätter, nur weit stärker. Von Farbe ist sie weit frischer grün, als die im Handel vorkommende gewöhnliche ostindische Senna; doch erscheint sie im Vergleich mit der alexandrinischen Senna, welche im vorigen Jahre ausnahmsweise einmal von so ausgezeichneter Güte im deutschen Handel vorgekommen ist, mehr graulich grün. Es waren mir zwei Proben dieser Mecca-Senna zugesendet worden:

a) Eine schmal- und kleinblättrige Sorte. Sie besteht beinahe durchaus aus den Blättern der *Cassia lanceolata* FORSKAL. (*Cassia elongata* LEMERY? Abgebildet bei NEES als *Cassia acutifolia.*) Bemerken muss ich jedoch, dass in der NEES'schen Abbildung die Blätter grösser, und etwa vom unteren Drittel an auf die Basis zu sich zu sehr verschmälern. Ebenso laufen die Blattnerven nicht so stark gebogen auf die Mittelnerven, sondern mehr auf den Blattrand zu. Die kleineren hatten einen guten Achtel Zoll Breite bei sieben Achtel Zoll Länge; die grösseren gut drei Achtel Zoll Breite bei einem und fünf Achtel Zoll Länge. — Ausserdem charakterisiren sich die Blätter dieser Pflanze dadurch, dass sie kurzgestielt, linien-lancettförmig und ganzrandig sind, und an der Spitze eine kurze Stachelspitze haben. Ebenso sind sie bei Betrachtung durch die Lupe auf beiden Seiten mit dichten, kurzen Härchen bedeckt; doch muss ich auch anführen, dass bei vielen Blättern dieser Ueberzug auf der einen Seite nicht so bemerkbar war. Es waren dies vorzugsweise die grösseren. Ausserdem finden sich einzelne gelbe noch unentwickelte Blüthchen. Stiele waren im Verhältniss, sowie Samenkapseln und braune Blätter, wenige zu bemerken. Dagegen konnte ich einige wenige Blätter von der *Cassia lanceolata* LAM. (unter diesem Namen bei NEES abgebildet) auffinden. Ausserdem waren einige grössere Blätter, höchstwahrscheinlich auch einer Cassia angehörend, beigemischt; diese, nur in äusserst geringer Menge vorkommend, zeigten sich stets an den Rändern

eingerollt. Ein grosses, welches ich gemessen, hatte die Breite von einem starken halben Zoll und die Länge von $1\frac{1}{2}$ Zoll Bayrisch. Dabei sind sie sehr zerbrechlich und nicht pergamentartig-elastisch. Die wenigen Balggliedhülsen, welche ich fand, schienen nicht zeitig. —

b) Eine breitblättrige Sorte characterisirt sich besonders dadurch, dass die Blätter meistentheils grösser erscheinen. Auch hier konnten einige wenige Blätter der *Cassia lanceolata* LAM. aufgefunden worden. Hülsen waren wenige vorhanden. Verunreinigungen mit Stielen, Steinen u. s. w. waren unbedeutend. — Uebrigens haben diese beiden Sennesblättersorten, die, nebenbei gesagt, mit einer Sendung gekommen waren, keine weiteren Unterschiede gezeigt. Im Ganzen findet sich viel Uebereinstimmung mit den gewöhnlichen ostindischen Sennesblättern, welche aus der arabischen Provinz Abu-Arisch, an die Provinz Hedschas gränzend, nach den Berichten des oben angeführten Handlungshauses, bezogen werden. Da diese Mecca-Sennesblätter beinahe ganz frei von Staub, Steinen, Stielen und anderen Verunreinigungen sind, so glaube ich, dass sie nicht allein die alexandrinischen Sennesblätter zu verdrängen im Stande wären, sondern dass sie auch die gewöhnlich bei uns jetzt vorkommenden indischen Sennesblätter, welche sie an Frische des Geruchs und der Farbe, so wie durch Mangel von Steinen und Staub übertreffen, vollkommen ersetzen werden. *(Originalmittheilung.)*

Intelligenz-Blatt.

Anzeige.

Pharmaceuten, welche, ihrer Studien und event. Prüfungen wegen, sich nach Berlin begeben wollen, finden in dem dortigen pharmaceutischen Institute jeder Zeit, insbesondere aber *Ostern* und *Michaelis* im Jahre freundliche Aufnahme, und werden ihnen die Bedingungen zur Aufnahme, welche mehre, den Eintritt in die Anstalt wesentlich erleichternde Aenderungen erfahren haben, auf portofreie Briefe gern mitgetheilt werden.

Prof. Dr. *Lindes.*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

12. März 1842. №. 11.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Liebig über den Lebensprocess im Thiere.

Mit Uebergehung der Einleitung (welche die grosse Wichtigkeit des Nervensystems und der Psyche für den Physiologen anerkennt, aber durchzuführen sucht, dass es für den Physiologen weit wichtiger sei, die Veränderungen der Substanz des Körpers während der Lebensbewegungen — in deren Kenntniss die wahre Statik und Dynamik der sogenannten Lebenskraft bestehe — gehörig kennen zu lernen und in ihrem Zusammenhange als das ursprünglich Erzeugende aller Kraft und Bewegung im Thiere zu würdigen) wenden wir uns sogleich zu einer möglichst abgekürzten Darstellung der vom Verf. über den chemischen Lebensprocess der Thiere aufgestellten Ansichten.

Alle Theile des Thierkörpers bilden sich aus einer eigenthümlichen, in seinem Organismus circulirenden Flüssigkeit, in Folge einer, jeder Zelle, jedem Organe oder Theile eines Organs inwohnenden Thätigkeit. Die Physiologie lehrt, dass alle Bestandtheile des Körpers ursprünglich Blut waren, oder dass sie wenigstens den entstehenden Organen durch diese Flüssigkeit zugeführt worden sind.

Die gewöhnlichsten Erfahrungen geben ferner zu erkennen, dass in jedem Momente des Lebens in dem Thierorganismus ein fortdauernder, mehr oder minder beschleunigter Stoffwechsel vor sich geht, dass ein Theil der Gebilde sich zu formlosen Stoffen umsetzt, dass sie ihren Zustand des Lebens verlieren und wieder erneuert werden müssen. Die Physiologie hat entscheidende Gründe genug für die Meinung, dass jede Bewegung, jede Kraftäusserung die Folge einer Umsetzung der Gebilde, oder der Substanz dersel-

ben ist, dass jede Vorstellung, jeder Affect Veränderungen in der chemischen Beschaffenheit der abgesonderten Säfte zur Folge hat, dass jeder Gedanke, jede Empfindung von einer Aenderung in der Zusammensetzung der Gehirnsubstanz begleitet ist.

Zur Unterhaltung der Lebenserscheinungen im Thiere gehören gewisse Stoffe, Theile von Organismen, die man Nahrungsmittel nennt; in Folge einer Reihe von Veränderungen dienen sie entweder zur Vermehrung seiner Masse (zur Ernährung) oder zum Ersatze an verbrauchtem Stoff (Reproduction) oder sie dienen zur Hervorbringung von Kraft.

Wenn wir die Aufnahme von Nahrungsmitteln als die eine Bedingung des Lebens bezeichnen, so ist die zweite eine fortdauernde Einsaugung von Sauerstoff und der atmosphärischen Luft. Alle vitalen Thätigkeiten entspringen aus der Wechselwirkung des Sauerstoffs der Luft und der Bestandtheile der Nahrungsmittel.

In der Ernährung und Reproduction erkennen wir den Uebergang des Stoffs aus dem Zustande der Bewegung in den Zustand der Ruhe (des statischen Gleichgewichts); durch den Einfluss des Nervensystems gelangt dieser Stoff in den Zustand der Bewegung. Die letzten Ursachen dieser Zustände der Lebenskraft sind die chemischen Kräfte. Die Ursache des Zustandes der Ruhe ist ein Widerstand, welcher bedingt wird durch eine Kraft der Anziehung (Affinität, Verbindung), welche zwischen den kleinsten Theilchen der Materie wirkt und nur bei unmittelbarer Berührung, oder in unmessbar kleinen Entfernungen sich thätig zeigt. Die Bedingung des Zustandes der Bewegung liegt in einer Reihe von Veränderungen, welche die Nahrungsmittel in dem Organismus erleiden, in Folge also von Zersetzungsprocessen, welche die Nahrungsmittel an und für sich, oder die daraus entsprungenen Gebilde, oder Bestandtheile der Organe erleiden.

Der Hauptcharakter des vegetativen Lebens ist ein steter Uebergang des in Bewegung gesetzten Stoffs in den Zustand des statischen Gleichgewichts. So lange die Pflanze lebt, ist kein Stillstand in der Zunahme bemerklich, kein Theil eines Organs der Pflanze nimmt an Masse ab. Wenn eine Zersetzung erfolgt, so ist sie eine Folge der Assimilation. Eine Pflanze erzeugt in sich selbst keine Kraft der Bewegung, kein Theil ihrer Gebilde verliert durch eine in ihrem Organismus vorhandene Ursache den Zustand des Lebens und geht in formlose Verbindungen über, in ihr findet kein Verbrauch statt. Der Verbrauch im Thier ist eine Aenderung des Zustandes und der Zusammennetzung gewisser Bestandtheile des Thierkörpers, er geht mithin vor sich in Folge chemischer Actionen. Der Einfluss der Gifte, der Arzneimittel auf den lebenden thierischen Körper zeigt auf eine evidente Weise, dass der Act der chemischen Zersetzung und Verbindung im Thier-

körper, die sich uns in der Form von Lebenserscheinungen zu erkennen geben, dass sie durch ähnlich wirkende chemische Kräfte gesteigert, durch entgegengesetzt wirkende verlangsamt und aufgehoben werden können, dass wir auf jeden Theil eines Organs durch Stoffe, die eine bestimmte chemische Action besitzen, eine Wirkung auszuüben vermögen.

Aehnlich also wie in der geschlossenen galvanischen Säule, durch gewisse Veränderungen, welche ein anorganischer Körper, ein Metall, bei seiner Berührung mit einer Säure erleidet, ein gewisses Etwas für unsere Sinne wahrnehmbar wird, was wir mit einem Strome elektrischer Materie bezeichnen, entstehen in Folge von Umsetzungen und Veränderungen von Materien, die früher Theile von Organismen waren, gewisse Bewegungs- und Thätigkeitsäusserungen, die wir Leben nennen.

Die Beobachtungen der Physiologen zeigen, dass der Körper eines erwachsenen Menschen, nach 24 Stunden, bei hinlänglicher Nahrung, am Gewicht weder zu- noch abgenommen hat, dennoch ist die Menge von Sauerstoff, die in dieser Zeit in seinen Organismus aufgenommen wurde, höchst beträchtlich. Nach Lavoisier's Versuchen werden von einem erwachsenen Manne in einem Jahre 746 Pfd., nach Menzies 837 Pfd. Sauerstoffgas aus der Atmosphäre, in seinen Körper aufgenommen.

Kein Theil des aufgenommenen Sauerstoffs bleibt im Körper, sondern er tritt in der Form einer Kohlenstoff- oder einer Wasserstffoverbindung wieder aus. Der Kohlenstoff und Wasserstoff von gewissen Bestandtheilen des Thierkörpers haben sich mit dem durch die Haut und Lunge aufgenommenen Sauerstoff verbunden, sie sind als Kohlensäure und Wasserdampf wieder ausgetreten.

Wenn wir mit Lavoisier und Seguin annehmen, dass der erwachsene Mensch täglich 65 Loth Sauerstoff (46037 Cubikzoll = 15661 Gran fr. Gew.) in sich aufnimmt, und wir seine Blutmasse zu 24 Pfund, bei einem Wassergehalt von 80 p. c. annehmen, so ergiebt sich aus der bekannten Zusammensetzung des Blutes, dass zu einer völligen Verwandlung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs im Blut, in Kohlensäure und Wasser 66040 Gran Sauerstoff nöthig sind, die in 4 Tagen und 5 Stunden in den Körper eines erwachsenen Menschen aufgenommen werden.

Gleichgültig ob der Sauerstoff an die Bestandtheile des Bluts tritt oder an andere kohlen- und wasserstoffreiche Materien im Körper, es kann dem Schlusse nichts entgegengesetzt werden, dass dem menschlichen Körper in 4 Tagen und 5 Stunden so viel an Kohlenstoff und Wasserstoff in seinen Nahrungsmitteln wieder zugeführt werden muss, als nöthig wäre, 24 Pfund Blut mit diesen Bestandtheilen zu versehen, vorausgesetzt, dass das Gewicht

des Körpers sich nicht ändern, dass er seine normale Beschaffenheit behaupten soll.

Diese Zufuhr geschieht durch die Speisen.

Aus der genauen Bestimmung der Kohlenstoffmenge, welche durch die Speisen in den Körper aufgenommen werden, so wie durch die Ausmittelung derjenigen Quantität, welche durch die Faeces und den Urin unverbrannt, oder wenn man will, in einer andern Form, als in der Form einer Sauerstoffverbindung wieder austritt, ergiebt sich, dass ein erwachsener Mann, im Zustande mässiger Bewegung täglich 27,8 Loth Kohlenstoff verzehrt *. Zur Verwandlung in kohlensaures Gas bedürfen diese 27,8 Loth Kohlenstoff 74 Loth Sauerstoff.

Nach den analytischen Bestimmungen von Boussingault *(Annales de chim. et de phys. LXX. 1. S. 136)* verzehrt ein Pferd in 24 Stunden $158\frac{3}{4}$ Loth Kohlenstoff, eine milchgebende Kuh $141\frac{1}{2}$ Loth.

Da kein Theil des aufgenommenen Sauerstoffs in einer andern Form als in der einer Kohlenstoff- oder Wasserstoffverbindung wieder aus dem Körper tritt, da ferner bei normalem Gesundheitszustande der ausgetretene Kohlenstoff und Wasserstoff wieder ersetzt wird durch Kohlenstoff und Wasserstoff, den wir in den Speisen zuführen, so ist klar, dass die Menge von Nahrung, welche der thierische Organismus zu seiner Erhaltung bedarf, in geradem Verhältniss steht zu dem aufgenommenen Sauerstoff. Zwei Thiere, die in gleichen Zeiten ungleiche Mengen von Sauerstoff durch Haut und

---

* Die eben angeführten Zahlen sind durchschnittlich dem Verbrauch von 856 Mann casernirter Soldaten entnommen, deren Speisen (Brod, Kartoffeln, Fleisch, Linsen, Erbsen, Bohnen etc.) während eines Monats bis auf Pfeffer, Salz und Butter, mit der grössten Genauigkeit gewogen und jedes einzelne der Elementaranalyse unterworfen worden war. Eine Ausnahme hiervon machten drei Gardisten, welche ausser dem vorschriftsmässigen Brodquantum (2 Pf. täglich) in jeder Löhnungsperiode $\frac{1}{2}$ Laib = $2\frac{1}{2}$ Pf. mehr bekamen und 1 Tambour, der $\frac{1}{2}$ Laib übrig behielt. Ungerechnet hierin ist der Kohlenstoffgehalt der frischen Gemüse, des Sauerkrauts, so wie dasjenige, was die Soldaten des Abends verzehren. Nach einem annähernden Ueberschlage des Feldwebels verzehrt jeder Soldat täglich durchschnittlich 6 Loth Wurst, $1\frac{1}{2}$ Loth Butter, $\frac{1}{2}$ Schoppen ($\frac{1}{4}$ Litr.) Bier und $\frac{1}{10}$ Schoppen Branntwein, deren Kohlenstoffgehalt mehr als das Doppelte beträgt, von dem Kohlenstoffgehalt der Faeces und des Urins zusammengenommen. Die Faeces betragen bei einem Soldaten durchschnittlich $11\frac{1}{2}$ Loth, sie enthalten 75 p. c. Wasser und der trockne Rückstand 45,24 p. c. Kohlenstoff und 13,15 p. c. Asche. 100 Theile frische Faeces enthalten hiernach 11,31 Kohlenstoff, sehr nahe so viel wie ein gleiches Gewicht frisches Fleisch. In obiger Rechnung ist der Kohlenstoff der Faeces und der des Urins gleichgesetzt worden dem Kohlenstoffgehalt der frischen Gemüse und der andern Speisen, welche im Wirthshause verzehrt wurden.

Lunge in sich aufnehmen, verzehren in einem ähnlichen Verhältniss ein ungleiches Gewicht von der nämlichen Speise. In gleichen Zeiten ist der Sauerstoffverbrauch ausdrückbar durch die Anzahl der Athemzüge; est ist klar, dass bei einem und demselben Thiere die Menge der zu geniessenden Nahrung wechselt, je nach der Stärke und Anzahl der Athemzüge (daher grösseres Nahrungsbedürfniss in der Kindheit, während der Arbeit, als im Alter, während der Ruhe).

Die Menge des Sauerstoffs, welche ein Thier durch die Lunge aufnimmt, ist aber nicht allein abhängig von der Anzahl der Athemzüge, sondern auch von der Temperatur der eingeathmeten Luft. In einem gleichen Volum kalter und warmer Luft haben wir ein ungleiches Gewicht Sauerstoff. Wenn ein erwachsener Mensch bei 25° 46037 Cubikzoll Sauerstoff aufnimmt, so beträgt dieses dem Gewicht nach 65 Loth; wenn das nämliche Volum Sauerstoff bei 0° eingeathmet wird, so werden in der nämlichen Zeit 70 Loth davon aufgenommen. Das aufgenommene Sauerstoffgas tritt im Sommer und Winter in ähnlicher Weise verändert wieder aus, wir athmen in niederer Temperatur mehr Kohlenstoff aus wie in höherer, und wir müssen in dem nämlichen Verhältniss mehr oder weniger Kohlenstoff in den Speisen geniessen, in Schweden mehr wie in Sicilien, in unsern Gegenden im Winter ein ganzes Achtel mehr wie im Sommer. Selbst wenn wir dem Gewicht nach gleiche Quantitäten Speise in kalten und warmen Gegenden geniessen, so hat eine unendliche Weisheit die Einrichtung getroffen, dass diese Speisen höchst ungleich in ihrem Kohlenstoffgehalte sind. Die Früchte, welche der Südländer geniesst, enthalten im frischen Zustande nicht über 12 p. c. Kohlenstoff, während der Speck und Thran des Polarländers 66 bis 80 p. c. Kohlenstoff enthalten. Es ist keine schwere Aufgabe, sich in warmen Gegenden der Mässigkeit zu befleissigen, oder lange Zeit den Hunger unter dem Aequator zu ertragen, allein Kälte und Hunger reiben in kurzer Zeit den Körper auf.

Die Wechselwirkung der Bestandtheile der Speisen und des durch die Blutcirculation im Körper verbreiteten Sauerstoffs ist die Quelle der thierischen Wärme. Nur in den Theilen des Thieres, zu welchen arterielles Blut, und durch dieses der in den Athmungsprocess aufgenommene Sauerstoff gelangen kann, wird Wärme erzeugt. Diese höhere Temperatur des Thierkörpers oder wenn man will, Wärmeausscheidung ist überall und unter allen Umständen die Folge der Verbindung einer brennbaren Substanz mit Sauerstoff. In welcher Form sich auch der Kohlenstoff mit Sauerstoff verbinden mag, der Akt der Verbindung kann nicht vor sich gehen, ohne von Entwicklung von Wärme begleitet zu sein, gleichgültig, ob sie langsam oder

rasch erfolgt, ob sie in höherer oder niederer Temperatur vor sich geht, stets bleibt die freigewordene Wärmemenge eine unveränderliche Grösse.

Es ist klar, dass mit der Menge des in gleichen Zeiten durch den Athmungsprocess zugeführten Sauerstoffs, die Anzahl der freigewordenen Wärmegrade zu- oder abnehmen muss. Thiere, welche rasch und schnell athmen, und demzufolge viel Sauerstoff verzehren, besitzen eine höhere Temperatur als andere, die in derselben Zeit, bei gleichem Volum des zu erwärmenden Körpers weniger in sich aufnehmen; ein Kind mehr (39°) als ein erwachsener Mensch (37,5°), ein Vogel mehr (40—41°) als ein vierfüssiges Thier (37—38°), als ein Fisch oder Amphibium, dessen Eigentemperatur sich $1\frac{1}{2}$ bis 2° über das umgebende Medium erhebt. Alle Thiere sind warmblütig, allein nur bei denen, welche durch Lungen athmen, ist die Eigenwärme ganz unabhängig von der Temperatur der Umgebung.

Die zuverlässigsten Beobachtungen beweisen, dass in allen Klimaten, in der gemässigten Zone sowohl wie am Aequator oder an den Polen, die Temperatur des Menschen, so wie die aller sogenannten warmblütigen Thiere, niemals wechselt; allein wie verschieden sind die Zustände, in denen sie leben.

In verschiedenen Klimaten wechselt nun die Menge des durch die Respiration in den Körper tretenden Sauerstoffs nach der Temperatur der äussern Luft; mit dem Wärmeverlust durch Abkühlung steigt die Menge des eingeathmeten Sauerstoffs; die zur Verbindung mit diesem Sauerstoff nöthige Menge Kohlenstoff oder Wasserstoff, muss in einem ähnlichen Verhältniss zunehmen.

In Beziehung auf den Thierkörper sind die Speisen gleichsam das Brennmaterial; bei gehörigem Sauerstoffzutritt erhalten wir die durch ihre Oxydation freiwerdende Wärme. Im Winter, bei Bewegung in kalter Luft, wo die Menge des eingeathmeten Sauerstoffs zunimmt, wächst in dem nämlichen Verhältniss das Bedürfniss nach kohlen- und wasserstoffreichen Nahrungsmitteln und in Befriedigung dieses Bedürfnisses erhalten wir den wirksamsten Schutz gegen die grimmigste Kälte. Ein Hungernder friert und Jedermann weiss, dass die Raubthiere der nördlichen Klimate an Gefrässigkeit weit den in südlichen Gegenden voranstehen. In der kalten und temperirten Zone treibt uns die Luft, die ohne Aufhören den Körper zu verzehren strebt, zur Arbeit und Anstrengung, um uns die Mittel zum Widerstande gegen diese Einwirkung zu schaffen, während in heissen Klimaten die Anforderungen zur Herbeischaffung an Speise bei weitem nicht so dringend sind. Unsere Kleider sind nur Aequivalente für die Speisen; je wärmer wir uns kleiden, desto mehr vermindert sich das Bedürfniss zu essen, eben weil der Wärmeverlust, die Abkühlung und damit der Ersatz durch Speisen kleiner wird.

Die Menge der zu geniessenden Speise richtet sich also nach der Anzahl der Athemzüge, nach der Temperatur der Luft, die wir einathmen und nach dem Wärmequantum, was wir nach aussen hin abgeben.

Keine isolirte entgegenstehende Thatsache kann die Wahrheit dieses Naturgesetzes ändern. Ohne der Gesundheit einen vorübergehenden oder bleibenden Nachtheil zuzufügen, kann der Neapolitaner nicht mehr Kohlenstoff und Wasserstoff in den Speisen zu sich nehmen, als er ausathmet, und kein Nordländer kann mehr Kohlenstoff und Wasserstoff ausathmen, als er in den Speisen zu sich genommen hat, wenn nicht im Zustand der Krankheit, oder wenn er hungert. Der Engländer sieht mit Bedauern seinen Appetit in Jamaica schwinden und es gelingt ihm in der That, durch Cayennepfeffer und die kräftigsten Reizmittel, die nämliche Menge von Speisen zu sich zu nehmen wie in seiner Heimath; allein der in den Körper übergegangene Kohlenstoff dieser Speisen, er wird nicht verbraucht, die Temperatur der Luft ist zu hoch und eine erschlaffende Hitze erlaubt nicht die Anzahl der Athemzüge (durch Bewegung und Anstrengung) zu steigern, den Verbrauch also mit dem, was er zu sich genommen, in Verhältniss zu setzen. Im Sommer sind bei uns die Leberkrankheiten (Kohlenstoffkrankheiten); im Winter die Lungenkrankheiten (Sauerstoffkrankheiten) vorherrschend.

Der ganze Respirationsprocess erscheint in völliger Klarheit, wenn wir den Zustand eines Menschen oder Thieres, bei Enthaltung aller Speise, ins Auge fassen. Die Athembewegungen bleiben ungeändert, es wird nach wie vor Sauerstoff aus der Atmosphäre aufgenommen und Kohlensäure und Wasserdampf ausgeathmet. Die erste Wirkung des Hungers ist ein Verschwinden des Fettes; dieses Fett ist weder in den sparsamen Faeces, noch im Urin nachweisbar, sein Kohlenstoff und Wasserstoff sind durch Haut und Lunge in Form einer Sauerstoffverbindung ausgetreten; es ist klar, diese Bestandtheile haben zur Respiration gedient.

Das Verhalten der Winterschläfer, so wie die periodenweise Ansammlung von Fett bei andern Thieren, von Fett, was in andern Perioden ihres Lebens verschwindet, ohne eine Spur zu hinterlassen, alle diese wohlbekannten Thatsachen beweisen, dass der Sauerstoff in dem Respirationsprocess keine Auswahl unter den Stoffen trifft, die sich zu einer Verbindung mit ihm eignen. Der Sauerstoff verbindet sich mit allem, was ihm dargeboten wird und nur Mangel an Wasserstoff ist der Grund, warum sich überhaupt Kohlensäure bildet, eben weil bei der Temperatur des Körpers die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff bei weitem die des Kohlenstoffs übertrifft.

Wir wissen in der That, dass die grasfressenden Thiere ein dem eingeathmeten Sauerstoff gleiches Volum Kohlensäure wieder ausathmen, während bei den Fleischfressern, der einzigen Thierklasse, welche Fett in ihrer

Nahrung geniesst, mehr Sauerstoff aufgenommen wird, als dem ausgeathmeten Kohlensäurevolum entspricht; bestimmte Versuche haben dargethan, dass in manchen Fällen nur die Hälfte von dem Volumen des Sauerstoffs an Kohlensäuregas ausgeathmet wird.

Bei Hungernden verschwindet aber nicht allein das Fett, sondern nach und nach alle der Löslichkeit fähigen festen Stoffe. In dem völlig abgezehrten Körper der Verhungerten sind die Muskeln dünn und mürbe, der Contractibilität beraubt, alle Theile des Körpers, welche fähig waren, in den Zustand der Bewegung überzugehen, sie haben dazu gedient, um den Rest der Gebilde vor der alles zerstörenden Wirkung der Atmosphäre zu schüzzen; zuletzt nehmen die Bestandtheile des Gehirns Antheil an diesem Oxydationsprocess, es erfolgt Wahnsinn, Irrereden und der Tod, das heisst, aller Widerstand hört völlig auf, es tritt der chemische Process der Verwesung ein, alle Theile des Körpers verbinden sich mit dem Sauerstoff der Luft.

In allen chronischen Krankheiten erfolgt der Tod durch die nämliche Ursache, durch die Einwirkung der Atmosphäre. Wenn die Stoffe fehlen, welche in dem Organismus zur Unterhaltung des Respirationsprocesses bestimmt sind, wenn die Organe des Kranken ihre Function versagen, wenn sie die Fähigkeit verlieren, zu ihrem eignen Schutz die genossenen Speisen in den Zustand zu versetzen, in dem sich ihre Bestandtheile mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden vermögen, so wird ihre eigne Substanz, das Fett, das Gehirn, die Substanz der Muskeln und Nerven dazu verwendet. In manchen Krankheitszuständen erzeugen sich Stoffe, die zur Assimilation nicht verwendbar sind, durch blosse Enthaltung von Speisen werden sie aus dem Körper entfernt, sie verschwinden ohne eine Spur zu hinterlassen, indem ihre Bestandtheile mit dem Sauerstoff der Luft in Verbindung treten.

Von dem Augenblicke an, wo die Function der Haut oder Lunge eine Störung erleidet, erscheinen kohlenstoffreichere Stoffe im Urin, der seine gewöhnliche Farbe in Braun umändert.

Der Mangel an einer richtigen Ansicht von Kraft und Wirkung und dem Zusammenhang der Naturerscheinungen hat die Chemiker dahin geführt, einen Theil der im Thierorganismus sich erzeugenden Wärme den Wirkungen des Nervensystems zuzuschreiben. Wenn man damit einen Stoffwechsel als Bedingung der Nervenwirkungen ausschliesst, so will dies nichts anders sagen, als das Vorhandensein einer Bewegung, die Aeusserung einer Thätigkeit hervorgehen zu machen aus Nichts.

Niemand wird ernstlich den Antheil läugnen, welchen die Nervenapparate an dem Respirationsprocess nehmen, keine Art von Zustandsänderung kann im Thierkörper vor sich gehen, ohne die Nerven, denn sie sind die Bedinger aller Bewegungen.

Beim Durchschneiden des Gehirns von Hunden beim Pons varolii, bei Contusionen gegen Scheitel und Hinterhaupt, fährt das Thier eine Zeitlang zu athmen fort, oft rascher und lebhafter als im gesunden Zustande, die Schnelligkeit des Blutumlaufs nimmt in der ersten Zeit eher zu als ab, allein das Thier erkaltet, wie wenn ein plötzlicher Tod eingetreten wäre, der dann auch unabwendbar erfolgt; ganz ähnliche Erfahrungen hat man bei Durchschneidung des Rückenmarks, des *Nervus vagus* gemacht. Die Athembewegungen dauern eine Zeitlang fort, allein der Sauerstoff findet die Stoffe auf seinem Wege nicht vor, mit denen er sich im normalen Zustande verbunden haben würde, weil sie ihm von den gelähmten Unterleibsorganen nicht geliefert werden können.

Aehnlich wie bei Durchschneidung der pneumogastrischen Nerven die Bewegung des Magens und die Secretion des Magensaftes aufgehoben und damit dem Verdauungsprocess eine unmittelbare Grenze gesetzt wird, ändert die Lähmung der Bewegungsorgane des Unterleibs den Respirationsprocess: beide stehen in dem engsten Zusammenhang miteinander; eine jede Störung des Nervensystems, der Verdauungsnerven, übt rückwärts einen wahrnehmbaren Einfluss auf den Respirationsprocess aus.

Man hat zuletzt die Beobachtung gemacht, dass durch die Contraction der Muskeln Wärme erzeugt wird, ähnlich wie in einem Stücke Kautschuk, was man rasch auseinander gezogen, sich wieder contrahiren lässt. Man ist so weit gegangen, einen Theil der thierischen Wärme den mechanischen Bewegungen im Körper zuzuschreiben, als ob die Bewegungen selbst entstehen könnten, ohne einen gewissen Aufwand von Kraft, welche durch diese Bewegungen verzehrt wird. Durch was aber, kann man hier fragen, wird diese Kraft erzeugt?

Es giebt verschiedene Ursachen der Krafterzeugung; eine gespannte Feder, ein Luftstrom, eine gewisse Geschwindigkeit, eine fallende Wassermasse, Feuer, das unter einem Dampfkessel brennt, ein Metall, das sich in einer Säure löst, durch alle diese verschiedenen Ursachen der Bewegung lässt sich einerlei Effect hervorbringen. In dem thierischen Körper erkennen wir aber als die letzte Ursache aller Krafterzeugung nur e i n e, und diese ist die Wechselwirkung, welche die Bestandtheile der Speisen und der Sauerstoff der Luft auf einander ausüben. Die einzige bekannte und letzte Ursache der Lebensthätigkeit im Thier sowohl, wie in der Pflanze, ist ein chemischer Process; schliessen wir ihn aus, so stellen sich die Lebensäusserungen nicht ein, oder sie hören auf wahrnehmbar zu sein; hindern wir die chemische Action, so nehmen die Lebenserscheinungen andere Formen an.

Alle Versuche der Physiker, über die Sauerstoffmenge, die ein Thier in einer gegebenen Zeit verzehrt, so wie die Schlüsse, die man daraus auf die

Entstehung der animalischen Wärme gezogen hat, sind völlig bedeutunglos, denn diese Sauerstoffmengen wechseln, nach der Temperatur der Luft, nach dem Zustand der Bewegung, Arbeit und Anstrengung, sie ändert sich nach der Menge und Qualität der genossenen Nahrung, mit der mehr oder weniger warmen Kleidung, nach der Zeit, in welcher die Speise verzehrt wurde. Die Gefangenen in dem Zuchthaus (Arbeitshaus) zu Marienschloss verzehren nicht über 21 Loth Kohlenstoff, die in dem Arresthaus zu Giessen, denen alle Bewegung mangelt, nicht über 19 Loth, und in einer dem Verf. bekannten Haushaltung verzehrten 9 Personen (4 Kinder, 5 Erwachsene) durchschnittlich nicht über 17 Loth Kohlenstoff *. Annäherungsweise kann angenommen werden, dass die aufgenommenen Sauerstoffmengen, sich wie diese Zahlen verhalten, allein durch Fleisch, Wein und Fettgenuss ändern sich diese Verhältnisse in Folge des ausgetretenen Wasserstoffs dieser Nahrungsmittel, der in seiner Verwandlung in Wasser bei gleichem Gewichte eine weit grössere Wärmemenge hervorbringt.

Die Versuche über die Bestimmung der Wärmemenge, die sich für einen gegebenen Sauerstoffverbrauch aus einem Thier entwickelt, sind nicht minder bedeutungslos. Man hat Thiere in geschlossenen, mit kaltem Wasser umgebenen Räumen athmen lassen, die Wärmezunahme der Umgebung durch den Thermometer gemessen und die Menge des verschwundenen Sauerstoffgases, so wie die erzeugte Kohlensäure, durch die Analyse der ein- und ausgetretenen Luft bestimmt. In diesen Versuchen hat man gefunden, dass das Thier mehr Wärme verlor, als dem verzehrten Sauerstoff entsprach, und zwar $\frac{1}{10}$ mehr, und wenn man dem Thiere die Luftröhre zugebunden haben würde, so wäre das merkwürdige Verhältniss eingetreten, dass das umgebende Wasser durch das erkaltende Thier Wärme empfangen hätte, ohne allen Verbrauch von Sauerstoff. Die Temperatur des Thiers war 38°, die des umgebenden Wassers in den Versuchen von Despretz 8,5°. Diese Versuche beweisen also, dass bei einer grossen Differenz der Temperatur des Körpers und der Umgebung, beim Mangel aller Bewegung, mehr Wärme entweicht, als dem eingeathmeten Sauerstoff entspricht, als wie in gleichen Zeiten bei freier ungehinderter Bewegung producirt wird. Dieser Zustand tritt bei Menschen und Thieren zu gewissen Jahreszeiten ein, und wir sagen in diesem Fall, dass wir frieren. Es ist klar, dass wenn wir einen Menschen mit einem metallischen Kleide umgeben, so wird der Wärmeverlust, wenn wir ihm Hände und Füsse binden, bei gleichem Sauerstoffverbrauch weit grösser,

---

* In dieser Haushaltung wurden im Monat verbraucht 151 Pf. Schwarzbrod, 70 Pf. Weissbrod, 132 Pf. Fleisch, 18 Pf. Zucker, 15,9 Pf. Butter, 57 Maass Milch, der Kohlenstoff der Gemüse und Kartoffeln, des Wildprets, Geflügels und Weins für die Excremente angeschlagen.

sein, als wenn wir ihn in Pelz und Wolle stecken, ja wir finden sogar, dass er in dem letzteren Fall anfängt zu schwitzen, dass warmes Wasser quellenweise aus den feinen Schweisslöchern seiner Haut tritt. Wenn man hinzunimmt, dass ganz bestimmte Beobachtungen vorliegen, wo Thiere, die gebunden in einer unnatürlichen Stellung, z. B. auf dem Rücken liegend, athmeten, dass die Temperatur ihres Körpers, durch den Thermometer messbar abnimmt, so kann man wohl schwerlich über die Schlüsse, die man aus diesen Versuchen gezogen hat, im Zweifel sein. *(Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI. pag.* 189—219.

Ueber das Verhalten des Mandelöls bei Mischung mit doppelt kohlensaurem Natron, von Buchner sen.

Die von Luedicke über die Mischung der Magnesie mit Mandelöl als Antidotum gegen Schwefels. angestellten Versuche sind unsern Lesern bekannt. Da das doppeltkohlens. Natron in Wasser löslich ist, und abgesehen von der Schwefelsäure-Vergiftung, in arzneilicher Hinsicht manche Vorzüge vor der Magnesia hat, so wünschte B. zu sehen, wie sich dasselbe zum Mandelöle verhält. Er liess daher 1 Drachme trocknes doppeltkohlensaures Natron mit einer halben Unze Mandelöls zusammenreiben. Es bildete sich eine weisse dickliche Masse von Salben-Consistenz und mildem ölsalzigen Geschmack; der schwache Geruch des frisch gepressten Mandelöls war auch dieser Masse eigen, welche in der Ruhe gleichartig blieb. Eine Drachme doppeltkohlensaures Natron mit einer Unze Mandelöl auf gleiche Weise zusammengerieben, gab zwar anfangs eine gelblichweisse dickliche Flüssigkei von der Consistenz eines Liniments von ähnlichem Geruche und Geschmack wie oben, welche sich aber in Zeit von wenigen Stunden zu einer Masse von Salben-Consistenz verdickte. Durch Zusatz von gepulvertem Zucker wurde die Consistenz nicht verändert, aber der Geschmack sehr verbessert. Diese öligsüss und zugleich gelinde salzig schmeckende Masse wurde in einem verkorkten Cylinderglase einige Tage aufbewahrt, ohne dass ich eine Veränderung bemerkte; erst nach einer Woche fand ich, dass sich inzwischen etwas Oel ausgeschieden hatte, und dass der Geruch schwach ranzig zu werden anfing. Diese dickliche Masse, etwa aus 1 Drachme doppeltkohlensaurem Natron, 2 Drachmen Zucker und $\frac{1}{2}$ Unze Mandelöl oder reinem Olivenöl bereitet, müsste jedenfalls, wie eine Latwerge, in einem weitmündigen Gefässe dispensirt und löffelchenweise genommen werden; sie dürfte bei katarrhalischen Affectionen, bei Leberleiden, bei vorhandenen Gallensteinen und dergl. vorzügliche Beachtung verdienen; wenn sie auch bei Schwefelsäure-

Vergiftung weniger entsprechen sollte als eine emulsive wässerige Verbindung des kohlensauren Kali oder Natrons. Noch ist zu bemerken, dass sich die erwähnte Masse aus Oel, Zucker und doppeltkohlensaurem Natron mit Wasser nicht mischen lässt, ohne zersetzt zu werden, man erhält nämlich eine wässrige Lösung des gezuckerten Salzes, und das Oel scheidet sich obenauf rahmartig ab. *(B. R. XXV. p.* 24—28.

Verwandlung der Harnsäure in Hippursäure unter Einfluss der Benzoësäure, nach Ure.

Der Verf. hat sich seiner Angabe nach überzeugt, dass, wenn man in den menschlichen Magen eine gewisse Menge Benzoësäure im freien Zustande oder als auflösliches Salz bringt, in dem Augenblick ihres Durchgangs durch die Nieren eine merkwürdige Erscheinung vorgeht.

Der etwa 2 Stunden nach dem Einnehmen der Säure gelassene Urin liefert, auf Zusatz von $\frac{1}{12}$ seines Gewichts Salzsäure, nadelförmige Krystalle von schöner rother Farbe. Unter dem Mikroskope erscheinen dieselben als vierseitige, an den Enden in zwei Flächen auslaufende Prismen, ganz so, wie die Hippursäure. Die Harnsäure war gänzlich aus dem Urin verschwunden, sie konnte weder im freien Zustande noch als Salz darin entdeckt werden. An diese Beobachtung knüpft sich ein für die medicinische Praxis wichtiger Umstand, nämlich: die Verbindungen der Hippursäure mit den Basen, welche man gewöhnlich in den thierischen Flüssigkeiten findet, als Natron, Kali und Ammoniak, sind alle leicht auflöslich. So erfordert das hippursaure Natron etwa 2 Theile Wasser von 60° F. (12,4° R.) zur Auflösung, während das entsprechende harnsaure Salz, aus welchem bekanntlich die Concretionen der Gichtkranken bestehen, beinahe so unlöslich ist, wie die Harnsäure selbst, und wenigstens 4000 Theile Wasser nöthig hat. Das hippursaure Ammoniak besitzt ungefähr dieselbe Auflöslichkeit wie das Natronsalz, das harnsaure Ammoniak dagegen löst sich erst in 1480 Theilen Wasser. Der hippursaure Kalk, das schwerlöslichste der vom Verf. geprüften Salze, bedarf 18 Theile Wasser.

Die Erfahrung hat die Vortheile der auf die vorhergehenden Betrachtungen gegründeten Behandlung gezeigt, um gewisse krankhafte Zustände, welche sich bei mit Gicht oder Stein behafteten Personen zeigen, zu heben.

Da die Benzoësäure im trocknen Zustande Reizung im Schlunde erzeugt, so muss man sie in Auflösung verordnen; allein, da sie eine sehr bedeutende Menge Wasser zur Auflösung bedarf, so würde man auf eine neue Schwierigkeit stossen, wenn sich ihre Auflöslichkeit nicht durch einen

Zusatz von phosphorsaurem oder borsaurem Natron leicht vermehren liesse, was vollkommen gelingt, ohne dass ihre eigenthümlichen Eigenschaften darunter leiden. Vier Theile des erstern Salzes nämlich, oder $1\frac{1}{2}$ Theile des zweiten, lösen mit Hülfe etwas destillirten Wassers 1 Theil Benzoësäure auf. Das phosphorsaure Natron dient dazu, nicht allein die Benzoësäure, sondern auch die Hippursäure aufgelöst zu erhalten, und nicht unwichtig ist es, dass, wenn ein Ueberschuss der letztern Säure zufällig im Urin sein sollte, derselbe durch Hülfe des neutralen phosphorsauren Natrons oder des phosphorsauren Ammoniaknatrons, welches sich im Urin natürlich findet, aufgelöst bleiben würde. *(Journ. de Pharm.* 1841. *Oct. p.* 646.*)*

Kleinere Mittheilungen.

Analyse einer Knochengeschwulst im Uterus. Daniell hat die Substanz einer fünf Pfund schweren, steinharten, völlig dichten, aber noch Spuren fibrösen Gewebes zeigenden Geschwulst untersucht, die sich in der vordern Wand des Uterus einer 72jährigen Jungfrau entwickelt hatte. Sie enthielt 35 p. c. thierischen Stoff und Wasser, 56 p. c. phosphors. Kalk nebst etwas Magnesia, 5 kohlens. Kalk, 4 Chlornatrium und andere Alkalisalze. *(Medico-chir. Transact. Vol. V. Ser. II.)*

Schwefelsäurehaltiger Essig. Bei Untersuchung eines verdächtigen Essigs fand Gaultier de Claubry darin 0,137 p. c. freie Schwefels. (nach Abrechnung des schwefels. Kalks, der in jedem aus Stärkesyrup bereiteten Essig vorhanden ist). Alkohol fällte noch viel Dextrin. In seinem Berichte meint nun G., die Schwefels. müsse nicht gerade absichtlich zugesetzt sein, sie könne in diesem Falle auch aus einem schlecht gesättigt. Stärkesyrup, vorzüglich aber davon herrühren, dass man dem Stärkesyrup zu Beförderung der alkoholischen Gährung etwas Schwefels. zugesetzt habe — ein Verfahren, welches bei der Branntweinbereitung ohne alle Nachtheile sei, da man dann mit Kalkzusatz destillire. Hier aber habe man die alkoholische Flüssigkeit ohne weiteres sogleich in die Essigbilder gebracht. *(Ann. d'Hygiène* 1842. *Janv. p.* 36—43.*)*

Zur Lehre von der Arsenikvergiftung. Devergie hat bei Gelegenheit des letzten Berichtes von Regnault wieder auf seine bereits früher angegebene Methode, die thierischen Theile mit Aetzkali zu glühen und dadurch arsenigs. Kali zu erhalten, welches dann mit salpeters. Kalk behandelt wird u. s. w., aufmerksam gemacht. Regnault erkennt in einem Briefe die Methode als zweckmässig an, meint aber, dass sie jetzt nicht mehr nöthig sei, da man nicht ohne Noth ein neues Reagens in derartige Untersuchungen einführen müsse, die Ueberzeugung aber fest stehe, dass arsenikfreie Schwefelsäure nicht so schwer zu bekommen sei. Die Täuschung Orfila's in Bezug auf das normale Arsen habe wohl auch nicht in arsenhaltiger Schwefelsäure, sondern darin ihren Grund, dass man bei Behandlung grösserer Mengen von Zink mit Schwefelsäure stets Flocken von Zinkoxy-

sulphuret erhalte, welche den Arsenikflocken sehr ähnlich sind. Die bei Anwendung der MARSH'schen Methode zu gerichtlichen Untersuchungen zu beobachtende Vorsicht wird hierdurch abermals klar. *(Ann. d'Hygiène* 1842. *Janv. p.* 186—197.*)*

Intelligenz-Blatt.

das sämmtliche Materien, die ins Bereich der theoretischen Botanik gehören, klar, bündig und gründlich erschöpft. *Die Lehre von den Pflanzentheilen, deren Benennungen und innerem Bau, das Leben der Pflanzen, die künstlichen und natürlichen Systeme, die wesentlichsten Grundsätze über die Erziehung der Pflanzen;* dieses und was sonst noch in dieses Gebiet der Botanik gehört, findet man in obigem Werke eben so lebensvoll und deutlich als wissenschaftlich getreu dargestellt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

19. März 1842. №. 12.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Untersuchungen über den menschlichen Harn von Dr. C. G. Lehmann.

II. Normaler Harn bei geregelter Diät.

Im October 1837, wo der Verf. (24 Jahre alt, von venös-biliöser Constitution) sich einer vollkommenen Gesundheit erfreute, unterwarf er sich einer strengen Diät, indem er nur so viel Nahrungsmittel (animalische und vegetabilische) zu sich nahm, als der Hunger verlangte, und nur Wasser trank, auch dieses aber nicht in grösserer Menge, als gerade zum Stillen des Durstes nöthig war; des Nachts schlief er 5—6 Stunden und machte sich täglich zweimal eine einstündige Bewegung; vor heftigeren körperlichen Bewegungen, allen geistigen Getränken u. s. w. hütete er sich.

Der innerhalb 24 Stunden gelassene Harn wurde täglich gesammelt, sein absolutes und specifisches Gewicht bestimmt, so wie die Quantität der festen Bestandtheile.

	Absol. Gew.	Spec. Gew.	Fester Rückstand. p. c.	Summe.
Am 9. Oct.	1088 Gr.	1,0174	5,8430	63,5718
„ 10. „	898 „	1,0222	6,5998	59,2662
„ 11. „	927 „	1,0251	6,7842	62,8895
„ 12. „	1022 „	1,0247	6,6744	68,2124
„ 13. „	712 „	1,0292	7,9923	56,9052
„ 14. „	1361 „	1,0202	6,5008	78,4759

		Absol. Gew.	Spec. Gew.	Fester Rückstand. p. c.	Summe.
Am	15. Oct.	900 Gr.	1,0192	6,2318	56,0862
„	16. „	940 „	1,0225	6,6423	62,4376
„	17. „	1100 „	1,0191	6,1984	68,1824
„	18. „	939 „	1,0294	8,0878	75,9434
„	19. „	1448 „	1,0167	5,6264	81,4702
„	20. „	1088 „	1,0252	6,7981	73,9633
„	21. „	1328 „	1,0156	5,5932	74,2777

Man ersieht zunächst aus diesen Beobachtungen, dass im Durchschnitt täglich 1057,8 Gr. flüssigen Harns entleert und mit diesem zugleich 67,82 Gr. fester Bestandtheile ausgeschieden wurden. Wir bemerken aber, dass ohne grosse Veränderungen der äusseren Verhältnisse oder des körperlichen Zustandes der Wassergehalt des Harns nicht nur sehr variabel ist, sondern auch die Quantität der excernirten festen Bestandtheile. Es ist demnach klar, dass aus den von jenen 13 Beobachtungen hergeleiteten Mittelzahlen bei Vergleichung mit Proben abnormen Harns keineswegs zu viel geschlossen werden darf. Wir sehen dies z. B. schon aus einer Vergleichung der spec. Gewichte mit dem absoluten; wir finden zwar hier gerade, dass, je grösser das spec. Gewicht ausfällt, der Harn desto reicher an festen Bestandtheilen ist, allein auf ein bestimmtes Zahlenverhältniss lässt sich selbst bei diesem normalen gleichartigen Harne das absolute und spec. Gewicht nicht zurückführen. Im Harne anderer Personen oder in des Verf. eigenem Harne bei verändertem Körperzustande zeigte sich das spec. Gewicht in einem ganz andern Verhältnisse zu dem absoluten, als es sich etwa nach diesen Beobachtungen herausstellt.

Bei ferneren Untersuchungen über Harnexcretion nahm der Verf. zwar als Vergleichsmittel die aus obigen Beobachtungen gewonnenen Durchschnittszahlen, nämlich 1,02204 für das spec. Gew. und 6,5825 für den procentischen Gehalt des normalen Harns an festen Bestandtheilen, für seinen Harn an, allein wenn er nicht bei mehr als einer Untersuchung ein bestimmtes Verhältniss zu diesen Normalzahlen fand, wagte er nie, irgend etwas hieraus zu schliessen. Dies gilt aber noch viel mehr von den alsbald zu eruirenden Zahlenverhältnissen, welche zwischen den einzelnen Bestandtheilen des Harns obwalten.

Wir kehren zurück zur Betrachtung des normalen Harns. Wenn wir die quantitative Zusammensetzung des normalen Harns als Anhaltepunkt für die Beurtheilung eines Harns unter veränderten Bedingungen benutzen wollen, so steht der höchst variable Wassergehalt des Harns der Vergleichung immer sehr im Wege. Der Wassergehalt selbst aber ist für die Kenntniss

eines Harns etwas ganz Unwesentliches; deshalb wurde in dem Folgenden dieser Wassergehalt meist ganz ausser Acht gelassen und nur Rücksicht genommen auf die Zahlenverhältnisse, in welchen die festen Bestandtheile des Harns unter einander im normalen und im abnormen Zustande stehen. Zuerst theilt der Verf. drei genauer ausgeführte Analysen des bei obigen Beobachtungen gewonnenen Harns mit. Die Untersuchung wurde auf die oben angeführte Weise ausgeführt und die Mineralstoffe durch Verbrennung bestimmt.

	v. 10. Oct.	v. 15. Oct.	v. 20. Oct.
Wasser	93,4002	93,7682	93,2019
Harnstoff	3,2914	3,1450	3,2909
Harnsäure	0,1073	0,1021	0,1098
Milchsäure, frei	0,1551	0,1496	0,1513
milchsaure Salze	0,1066	0,1897	0,1732
Schleim	0,0101	0,0112	0,0110
Kochsalz und Salmiak	0,3602	0,3646	0,3712
schwefelsaure Alkalien	0,7289	0,7314	0,7321
phosphorsaures Natron	0,3666	0,3765	0,3989
phosphorsaure Kalk- und Talkerde	0,1187	0,1132	0,1108
in Wasser lösliche Extractivstoffe	0,0591	0,0621	0,0632
in Wasser und Alkohol lösliche Extractivstoffe	0,9871	1,0059	1,0872

Gehen wir nun zunächst zur Erforschung der Verhältnisse über, in welchem sich der Harnstoff zu den anderen festen Bestandtheilen im Harn findet, so gelangen wir zu folgenden Resultaten;

	Fester Rückstand v. 100 Th. Harn.	Harnstoff v. 100 Th. Harn.	Gehalt des Harnstoffes in 100 Th. festen Rückstandes.	Summe des täglich excernirten Harnstoffes.
9. Oct.	5,8430	2,672	45,74	39,077
10. „	6,5988	3,291	49,87	29,556
12. „	6,6744	2,822	43,79	29,869
14. „	6,5008	2,925	44,99	35,306
15. „	6,2318	3,145	50,46	28,301
16. „	6,6423	2,950	44,41	27,728
19. „	5,6264	2,372	42,15	34,339
20. „	6,7981	3,291	48,41	35,804

Aus diesen 8 Beobachtungen ersehen wir, dass der feste Rückstand des Harns im Mittel 46,23 p. c. Harnstoff enthält, und dass täglich im Durchschnitt 32,498 Gr. Harnstoff excernirt werden.

In 6 Versuchen über die Quantitäten der Harnsäure im ausgeschiedenen Harn ergaben sich folgende Zahlen:

	Harnsäure. In 100 Th. Harn.	In 100 Th. festen Rückstandes.	Summe der an einem Tage ausgeschiedenen Säure.
10. Oct.	0,1073	1,626	0,967
14. „	0,1124	1,729	1,357
15. „	0,1021	1,638	0,919
16. „	0,1097	1,651	1,031
19. „	0,1131	2,001	1,630
20. „	0,1098	1,615	1,195

Im Mittel von diesen 6 Versuchen enthält der Harn 0,1089 und der feste Rückstand 1,710 p. c. Harnsäure. Im normalen Harn stände hiernach die Harnsäure zum Harnstoffe ungefähr in dem Verhältnisse = 1:27.

Rücksichtlich der freien Milchsäure im normalen Harn erhalten wir nach den oben ausführlich mitgetheilten Analysen:

	In 100 Th. Harn.	In 100 Th. festen Rückstandes.	Summe der an einem Tage entleerten Säure.
V. 10. Oct.	0,1551	2,350	1,393
„ 15. „	0,1496	2,400	1,346
„ 20. „	0,1513	2,216	1,646

Hiernach würde der Harn im Mittel 0,152 p. c. und der feste Rückstand desselben 2,325 p. c. freier Milchsäure enthalten und täglich im Durchschnitt 1,462 Gr. freier Milchsäure mit dem Harne ausgeschieden werden. Da nun aber das Mittel aus 3 Analysen noch nicht viel entscheiden kann, die Quantität der täglich vom Organismus ausgeschiedenen freien Milchsäure dem Verf. aber keineswegs gleichgültig erschien, so suchte er dadurch zu einer wahrscheinlich noch richtigern Mittelzahl die ausgeschiedene Milchsäure zu gelangen, dass er auf die obigen 13 Beobachtung fussend, Morgenharn bis zu dem gefundenen mittlern spec. Gewicht = 1,022 verdünnte und dann die freie Milchsäure, wie oben angegeben, quantitativ bestimmte. Bei 3 Versuchen der Art fand man im Harn 0,1529, 0,1509 und 0,1550 p. c. freier Milchsäure, was im Mittel = 0,153 p. c. beträgt. Nehmen wir nun nach jenen 13 Beobachtungen an, dass täglich 1058 Gr. Harn von 1,022 spec. Gew. und einem festen Rückstande von 6,5825 p. c. excernirt werden, so müssten im festen Harnrückstande 2,309 p. c. freier Säure enthalten sein und täglich durch den Harn 1,6077 Gr. freier Milchsäure ausgeschieden werden.

Die Quantität der an Basen gebundenen Milchsäure im Harn fand man dadurch, dass man, wie oben angegeben, durch Baryt die freie

Milchsäure und durch Zinkoxyd die gesammte Milchsäure des Harns bestimmte. Die Differenz zwischen den Zahlenresultaten beider Versuche giebt den Gehalt an gebundener Milchsäure an. An gebundener Milchsäure war enthalten:

	In 100 Th. Harn.	In 100 Th. Rückstand.	Summe der täglich excernirten Säure.
V. 10. Oct.	0,0819	1,240	0,735
„ 15. „	0,1453	2,331	1,307
„ 20. „	0,1330	1,956	1,444

Hiernach enthält der Harn im Mittel = 0,120 p. c. und sein Rückstand 1,702 p. c. gebundener Milchsäure, täglich werden aber mit dem Harn durchschnittlich 1,162 Gr. gebundener Milchsäure excernirt. In drei später angestellten Versuchen, deren ich bei Bestimmung der freien Milchsäure Erwähnung gethan, erhielt man aus jenem verdünnten Morgenharn 0,1157, 0,1099 und 0,1106$\frac{0}{0}$ gebundener Milchsäure. Legen wir nun hier wieder das Mittel jener ersten 13 Beobachtungen zu Grunde, so sind in 100 Th. Harn von mittlerem specifischen Gewicht 0,112 Th. und in 100 Th. des festen Rückstandes 1,704 Th. gebundener Milchsäure enthalten, und täglich werden mit dem normalen Harn 1,1844 Gr. solcher Säure excernirt. Nach der einen Reihe von Beobachtungen werden somit täglich im Ganzen 2,624 Gr., nach der andern 2,792 Gr. Milchsäure * durchschnittlich von den Nieren aus dem Blute entfernt.

Fragen wir endlich, wie viel von jedem Stoffe täglich durch den Harn vom Verf. im Mittel ausgeschieden wurde, so finden wir 989,95 Gr. Wasser, 67,82 Gr. fester Bestandtheile überhaupt, darunter aber 32,498 Gr. Harnstoff, 1,183 Gr. Harnsäure, 1,462 (1,6077) Gr. freier und 1,162 (1,184) Gr. gebundener Milchsäure. (*J. f. pr. Chem. XXV. p. 22—29.*)

Ueber die Modersubstanzen, von Herrmann.

(Fortsetzung von Seite 139 des vorigen Jahrgangs.)

Quellsäuren. Die Quellsäuren sind zur Classe der Modersubstanzen gehörige organische Säuren, die gelöst bleiben, wenn man einen alkalischen Auszug von quellsäurehaltigem Moder mit Essigsäure übersäuert und die saure Flüssigkeit mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt, die aber in Verbindung mit Kupferoxyd und Wasser niederfallen, wenn man die Flüssigkeit mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt.

* Die freie Milchsäure ist als Hydrat, die gebundene wasserfrei berechnet worden.

Durch dieses Verhalten unterscheiden sich die Quellsäuren von den anderen Modersubstanzen, namentlich von den verschiedenen Arten von Moderkohle und von dem Nitrolin, die von den Alkalien nicht gelöst werden, von den Humussäuren, die aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällt werden, von den Modersatzsäuren (Quellsatzsäuren), die in Essigsäure löslich sind, die aber aus der mit Essigsäure übersäuerten Flüssigkeit durch essigsaures Kupferoxyd als modersatzsaures Kupferoxyd niederfallen, und endlich von dem Humusextracte, welches aus seiner Lösung nicht durch essigsaures Kupferoxyd abgeschieden wird, auch dann nicht, wenn man die Flüssigkeit mit Ammoniak übersetzt.

Wenn die Humussäuren, die Modersatzsäuren und das Humusextract betrachtet werden können entweder als reine Hydrate des Kohlenstoffes oder als Hydrate von Kohlenstoff, in denen eine Anzahl der Sauerstoffatomen des darin enthaltenen Wassers durch eine gleiche Anzahl von Stickstoffatome ersetzt sind, so sind die Quellsäuren Oxyde dieser reinen oder stickstoffhaltigen Kohlenhydrate.

Bis jetzt kennt H. drei Arten von Quellsäuren, nämlich: Humusquellsäure, Torfquellsäure und Anitrokrensäure. Alle drei Arten haben die allgemeinen chemischen Eigenschaften der von Berzelius in der Porlaquelle entdeckten Quellsäure.

Humusquells. Wenn man eine Lösung von Holzhumussäure in überschüssigem Alkali der Einwirkung der atmosphärischen Luft aussetzt, so wird ziemlich schnell ein Gemenge von Stickstoff- und Sauerstoffgas absorbirt. — Ueberschüssiges holzhumussaures Kali absorbirte in 24 Stunden von 100 Raumth. Luft 9—20 Raumth. — Hierbei wird keine Kohlensäure erzeugt und überhaupt keine andere Substanz gebildet als Torfsatzsäure und Humusquellsäure.

20 Gran Holzhumussäure wurden in überschüssiger Natronlauge gelöst und 8 Tage lang in einer flachen Schale der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure übersäuert, wobei ein Gemisch von unveränderter Holzhumussäure und gebildeter Torfsatzsäure niederfiel. Dieser Niederschlag wurde, nachdem er ausgewaschen worden war, noch feucht mit einer Lösung von essigsaurem Natron angerührt, die Masse im Wasserbade zur Trockne eingedampft und hierauf mit Wasser ausgelaugt. Hierbei löste sich torfsatzsaures Natron auf und die unveränderte Holzhumussäure blieb ungelöst. Die Lösung der Torfsatzsäure wurde mit essigsaurem Kupferoxyd gefällt. — Die von der Holzhumussäure und Torfsatzsäure befreite Flüssigkeit wurde mit Ammoniak saturirt und hierauf durch basisches essigsaures Blei die darin enthaltene Hu-

musquellsäure abgeschieden. Man erhielt auf diese Weise aus 20 Gran Holzhumussäure:

13,395	Gran	unverändert gebliebene Holzhumussäure,
4,200	„	gebildete Torfsatzsäure,
1,445	„	„ Humusquellsäure,
19,040	Gran.	

Dass die hierbei erzeugte Art von Modersatzsäure Torfsatzsäure war, wurde durch die Analyse ihres Kupfersalzes mit Bestimmtheit ausgemittelt. Das Kupfersalz enthielt nämlich 11,25 p. c. Kupferoxyd und 100 Th. der in diesem Kupfersalze enthaltenen Satzsäure enthielten 63,43 C, 4,06 H, 7,73 N.

Ueber die Art der Entstehung der Torfsatzsäure aus Holzhumussäure durch Einwirkung von Basen kann jetzt weiter kein Zweifel stattfinden. Ein Blick auf die Formeln beider Substanzen lehrt, dass diese Umwandlung blos durch Abgabe von Wasser erfolge.

Jetzt ist noch die Humusquellsäure näher zu betrachten. Das humusquellsaure Bleioxyd ist ein basisches Salz. Im frisch gefällten Zustande bildet es einen flockigen, etwas gelblich gefärbten Niederschlag. Nach dem Trocknen bei 80° R. bleibt ein gelblich gefärbtes Pulver, das, bis 150° R. erhitzt, nichts weiter an Gewicht verliert und daher wasserfrei ist. 100 Th. humusquellsaures Bleioxyd enthielten im Mittel 23,4 Bleioxyd.

Nimmt man an, dass dieses Bleisalz 6 At. Bleioxyd enthalte, so wiegt das At. Humusquellsäure 2550,2. — Bei der Analyse des Bleisalzes erhielt man für 100 Th. der Humusquellsäure

C	53,11	18	=	1375,2	53,63
H	4,47	18	=	112,3	4,38
N	6,60	2	=	177,0	6,90
O	35,82	9	=	900,0	35,09
	100,00			2564,5	100,00

Das humusquellsaure Kupferoxyd bildet im frisch gefällten Zustande einen aufgequollenen graugrünen Niederschlag. Beim Eintrocknen wird es dunkler und bildet zuletzt eine dem Humusextract-Kupferoxyd ähnliche braungrüne brüchige Masse. 100 Th. der bei 80° R. getrockneten Verbindung gaben 50,0 Kupferoxyd.

Bei der Analyse erhielt man für 100 Th. der darin enthaltenen flüchtigen Bestandtheile:

				Für 100 Th.
C	47,60	18 =	1375,2	47,39
H	5,01	24 =	149,7	5,16
N	6,11	2 =	177,0	6,09
O	41,82	12 =	1200,0	41,36
			2901,9	100,00

Da die gleichzeitig entstehende Torfsatzsäure aus der Holzhumussäure blos durch Wasserverlust der letztern entstand, so folgt, dass die beobachtete Absorption eines Gemenges von Stickstoff- und Sauerstoffgas allein der Bildung der Humusquellsäure beigemessen werden muss. Die Humusquellsäure ist also Holzhumussäure, verbunden mit mehr Stickstoff und Sauerstoff. Vergleichen wir nun die Formeln beider Substanzen, so haben wir: $9(C_{70} H_{70} O_{28} N_7) + 63 O + 7 N = 35(C_{18} H_{18} O_9 N_2)$.

Torfquellsäure. Wenn man Torfsatzsäure ($C_{30} H_{24} O_9 N_3$) in überschüssigem Alkali löst und die Lösung der Einwirkung der atmosphärischen Luft aussetzt, so wird hierbei ebenfalls Sauerstoff- und Stickstoffgas absorbirt. Diese Absorption findet aber mit viel weniger Energie statt als bei den humussauren Alkalien. Das Maximum der Absorption betrug in 24 Stunden nur 4 p. c. des Luftvolumens, während humussaure Alkalien unter gleichen Umständen 9—20 p. c. absorbirten.

Torfsatzsäure wurde in überschüssiger Aetznatronlauge gelöst und diese Lösung 8 Tage lang in einer flachen Schale der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Nach Verlauf dieses Zeitraumes wurde die unveränderte Torfsatzsäure durch verdünnte Salpetersäure ausgefällt und die Flüssigkeit filtrirt. Letztere wurde hierauf mit Ammoniak saturirt und die Torfquellsäure durch basisch-essigsaures Bleioxyd ausgefällt. Man erhielt hierbei aus 100 Th. Torfsatzsäure eine Quantität torfquellsaures Bleioxyd, welches 2 Th. wasserfreie Torfquellsäure enthielt.

Die im wasserfreien Bleisalze enthaltene Torfquellsäure gab bei der Analyse für 100 Theile Torfquellsäure:

C	41,65	44,05	15 =	1146,0	42,87
H	5,00	5,60	24 =	149,7	5,60
N	6,00	6,50	2 =	177,0	6,62
O	47,35	43,85	12 =	1200,0	44,91
	100,00	100,00		2672,7	100,00

Die Torfquellsäure verbindet sich mit dem Bleioxyde und dem Kupferoxyde in verschiedenen Proportionen. Von den Bleisalzen wurden beobachtet, ein 3fach basisches mit 61 p. c., ein 6fach basisches mit 75,8 p. c. und ein 9fach basisches mit 82,4 p. c. Bleioxyd. Von diesen drei Salzen ist das 6fach basische dasjenige, welches sich am häufigsten bildet. Es entsteht, wenn man eine saure Lösung von torfquellsaurem Bleioxyd mit Ueber-

schuss an Torfquellsäure mit überschüssigem Aetzammoniak präcipitirt. — Das 9fach basische Salz entsteht, wenn man das 6fach basische Salz in Säuren löst und durch überschüssiges Ammoniak fällt. — Alle diese Bleisalze erscheinen als flockige, etwas gelblich gefärbte Niederschläge, die zu einem gelblich gefärbten Pulver austrocknen.

Das torfquellsaure Kupferoxyd kann durch Fällung einer Auflösung eines torfquellsauren Salzes durch Kupfersalze bei gleichzeitigem Zusatz von Ammoniak dargestellt werden. Wegen möglicher Einmengung von fremden basischen Kupfersalzen muss man den Niederschlag wiederholt in verdünnter Salpetersäure lösen und durch vorsichtiges Ausfällen mit Ammoniak reinigen. Das torfquellsaure Kupferoxyd bildet im frisch gefällten Zustande einen graugrünen aufgequollenen Niederschlag, der zu einer dunkelgrünen brüchigen Masse austrocknet, die bei 80° R. noch Wasser zurückhält. Dieses Kupfersalz enthielt in 100 Th. 58 p. c. CuO.

Und 100 Th. der in diesem Kupfersalze enthaltenen flüchtigen Bestandtheile bestanden aus:

					Ber.
C	34,02	35,11	15	= 1146,0	34,23
H	6,15	6,53	36	= 224,6	6,70
N	5,00	5,25	2	= 177,0	5,28
O	—	—	18	= 1800,0	53,79
				3347,6	100,00

Das Kupfersalz enthielt also 9 At. Kupferoxyd und 6 Wasser.

Die Umbildung der Torfsatzsäure in Torfquellsäure erfolgt unter Aufnahme von Wasser, Sauerstoff und Stickstoff nach folgender Gleichung: $(C_{30}H_{24}O_9N_3)+12H+3O+N=2(C_{15}H_{24}O_{12}N_2)$.

Die Torfquellsäure findet sich häufig in der Natur. H. fand sie fertig gebildet in folgenden Substanzen:

1) theils allein, theils gemengt mit Anitrokrensäure im Torfe,

2) gemeinschaftlich mit Humusquellsäure in dem Tschornasem,

3) gemeinschaftlich mit Oxykrensäure in einem Mineralwasser, welches kürzlich in Moskau entdeckt wurde.

Auch vermuthet H., dass die in der Porlaquelle vorkommende Art von Quellsäure Torfquellsäure sein dürfte, wenigstens deuten die Atomgewichte beider Substanzen auf eine gegenseitige Beziehung.

Anitrokrensäure. Hier ist zu bemerken, dass es eben so, wie es eine Art von Humussäure giebt, die keinen Stickstoff enthält, es auch eine Modersatzsäure giebt, die keinen Stickstoff enthält und die ich Anitrosatzsäure nennen werde.

Die in der Natur in der Ackererde, der Dammerde, dem Tschornasem und dem Torfe vorkommenden Moderarten sind gewöhnlich Gemenge aus den

verschiedenen Arten von Humussäuren und Modersatzsäuren. Dies erklärt die so häufig beobachtete Verschiedenheit ihres Stickstoffgehaltes. — Wegen der Schwierigkeit, reine Anitrosatzsäure darzustellen, wurde ein Gemenge von Anitrosatzsäure mit Torfsatzsäure, wie es in einem Torfe aus der Umgegend von Moskau vorkam und durch Extraction mit essigsaurem Natron erhalten wurde, zu nachstehenden Versuchen angewandt. Dieses Gemenge bestand in 100 Th. aus:

C	62,8
H	4,0
N	3,0
O	30,2
	100,0

Es bestand also aus 3 Th. Torfsatzsäure und 4 Th. Anitrosatzsäure. Nachdem dieses Gemenge, in Alkali gelöst, der Einwirkung der Luft ausgesetzt worden war, erhielt man ein Bleisalz, welches 76,0 p. c. Bleioxyd enthielt, und ein Kupfersalz, welches 57,5 p. c. Kupferoxyd gab.

Die in den Salzen enthaltenen Säuren gaben:

	Bleisalz.	Kupfersalz.
C	41,33	35,11
H	5,00	6,15
N	3,00	2,70
O	50,67	56,04
	100,00	100,00

H. folgert aus diesen Analysen, dass die Anitrokrensäure eben so zusammengesetzt sei wie die Torfquellsäure, nur mit der Abweichung, dass in ihr der Stickstoff durch Sauerstoff ersetzt sei.

Die Anitrokrensäure würde also zusammengesetzt sein aus $(C_{15}H_{24}O_{12}) + O_2 = C_{15}H_{24}O_{14}$, und sie würde entstehen nach folgender Gleichung: $(C_{30}H_{24}O_{12}) + 12H + 4O = 2(C_{15}H_{24}O_{14})$.

Ueber die im Tschornasem enthaltenen Quellsäuren. Da die in der Dammerde enthaltenen Modersubstanzen ein Gemisch aus Humussäuren und Modersatzsäuren enthalten und jede dieser Säuren bei der Oxydation eine besondere Art von Quellsäure erzeugt, so wird es schon hierdurch wahrscheinlich, dass die in dem Tschornasem enthaltene Quellsäure eine gemischte sei. Dies war jedoch noch zu beweisen. Man bereitete deshalb einen alkalischen Auszug aus Tschornasem aus dem Gouvernement von Simbirsk und fällte daraus die Humus- und Modersatzsäuren durch verdünnte Salpetersäure. Ein Theil dieser Flüssigkeit wurde jetzt mit essigsaurem Kupferoxyd und Ammoniak versetzt, wobei die darin enthaltenen Quellsäuren in Verbindung mit Kupferoxyd und Wasser niederfielen. Dieses bei 80° R.

getrocknete Kupfersalz gab für 100 Th. der darin enthaltenen flüchtigen Bestandtheile:

C	40,64
H	6,00
N	6,77
O	46,59
	100,00

Zu einem andern Theile obiger quellsäurehaltigen Flüssigkeit wurde ein halbes Aequivalent der darin enthaltenen Quellsäuren Eisenchlorid gesetzt und das quellsaure Eisenoxyd durch überschüssiges Aetzammoniak ausgefällt, die in dem Eisensalze enthaltene Quellsäure durch kohlensaures Natron ausgezogen und in quellsaures Kupferoxyd verwandelt. Dieses bestand jetzt aus:

C	34,02
H	6,53
N	5,70
O	53,75
	100,00

Also Torfquellsäure. Zieht man jetzt die Elemente der im Kupfersalze enthaltenen Torfquellsäure ($C_{15}H_{24}O_{12}N_2$)$+6H$ von der oben gefundenen Zusammensetzung der im Tschornasem enthaltenen gemischten Quellsäure ab, so bleibt eine Säure übrig, deren Kupfersalz enthalten würde:

C	47,26
H	5,47
N	7,84
O	39,43
	100,00

Dies ist eine Zusammensetzung, die so ziemlich mit der Humusquellsäure zusammenstimmt.

Der Tschornasem von Simbirsk enthielt also ein Gemenge von Quellsäuren, das nahe aus gleichen Theilen Humusquellsäure und Torfquellsäure zusammengesetzt war. Es geht ausserdem aus diesen Versuchen hervor, dass die Torfquellsäure eine grössere Neigung hat, sich mit metallischen Basen zu verbinden, als die Humusquellsäure, ein Umstand, der vielleicht ein Mittel an die Hand geben könnte, das Problem der quantitativen Trennung der verschiedenen Arten von Quellsäure zu lösen.

Oxykrensäuren. Schon Berzelius hat bei seinen Untersuchungen über die Porlaquellsäure darauf aufmerksam gemacht, dass sich diese Säure verändere, wenn sie entweder für sich, oder in Verbindung mit Alkalien der Einwirkung der Luft ausgesetzt werde. Er bemerkte namentlich, dass sich diese Säure dabei braun färbe und nun mit Bleioxyd eine braun gefärbte Ver-

bindung erzeuge. — Auch H. hat diese Veränderung der Quellsäuren bemerkt und kann hinzufügen, dass sie unter Absorption von Stickstoff und Sauerstoff und unter Abgabe von Wasser erfolge. Es entsteht dadurch eine besondere Gruppe von Modersubstanzen, welche man Oxykrensäuren nennen kann. Auf diese Weise würde sich aus Humusquellsäure Humusoxykrensäure, aus Torfquellsäure Torfoxykrensäure und aus Anitrokrensäure Anitrooxykrensäure bilden. — Die Oxykrensäuren haben die Eigenschaft, mit Blei- und Kupfersalzen selbst bei Gegenwart eines geringen Ueberschusses von Essigsäure Niederschläge zu bilden, ein Umstand, durch welchen sie sich analytisch von den Quellsäuren und von dem Humusextract unterscheiden. Von den Humussäuren und den Modersatzsäuren unterscheiden sich die Oxykrensäuren dadurch, dass sie nicht durch Mineralsäuren gefällt werden, auch dann nicht, wenn man zu der sauren Flüssigkeit Blei- oder Kupfersalze setzt; im Gegentheil sind die oxykrensauren Blei- und Kupfersalze leicht in überschüssiger Salpetersäure löslich.

Torfoxykrensäure. Diese Säure fand sich gemeinschaftlich mit Torfquellsäure in einem Mineralwasser, das kürzlich in Moskau entdeckt wurde. Dieses Mineralwasser enthält, ausser vielen anderen Bestandtheilen *, in 16 Unzen: 0,235 Gran Torfoxykrensäure und 0,149 Gran Torfquellsäure in Verbindung mit Ammoniak und Eisenoxydul. Die Torfoxykrensäure kann daraus abgeschieden werden, wenn man das Wasser bis auf $\frac{1}{10}$ verdampft und die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Erden abfiltrirt. Man vermischt sie jetzt mit Essigsäure in sehr geringem Ueberschusse und hierauf mit einer Auflösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd, worauf man sie bis 60° R. erwärmt. Hierbei scheidet sich torfoxykrensaures Kupferoxyd aus als ein bräunlich-grüner aufgequollener Niederschlag, der zu einem bräunlich-grünen lockeren Pulver austrocknet. Nach Zusatz von Ammoniak erhält man jetzt aus der Flüssigkeit noch eine geringe Menge eines zweiten Niederschlages, der torfquellsaures Kupferoxyd enthält. Eine grössere Menge von Torfquellsäure findet sich in den bei dem Verdampfen des Mineralwassers ausgeschiedenen Erden in Verbindung mit Eisenoxyd.

Das Bleisalz enthielt 73,5 p. c. Bleioxyd (3 At.) und die darin enthaltene Säure:

---

* Nämlich 2,219 schwefels. Kali, 2,588 schwefels. Natron, 3,041 Chlornatrium, 1,904 Chlormagnesium, 1,719 schwefels. Kalk, 8,663 kohlens. Kalk, 1,682 kohlens. Magnesia, 0,660 kohlens. Eisenoxydul mit Manganspuren, 3,448 kohlens. Ammoniak, geringe Mengen Fluorcalcium, phosphors. Kalk etc. Es enthält 64 Vol. p. c. Kohlensäure. Also ein Säuerling, aber gebildet durch die beim Modern erzeugte Kohlensäure — ein mineralisches Sumpfwasser.

					Ber.
C	61,07	12 =	916,8	—	59,87
H	2,43	6 =	37,4	—	2,44
N	11,60	2 =	177,0	—	11,55
O	24,90	4 =	400,0	—	26,14
	100,00		1531,2	—	100,00

Das Kupfersalz enthielt 60 p. c. Kupferoxyd und für 100 Theile der darin enthaltenen flüchtigen Bestandtheile:

C	42,00	12 =	916,8	—	41,50
H	4,63	18 =	112,2	—	5,09
N	8,28	2 =	177,0	—	8,00
O	45.09	10 =	1000,0	—	45,41
	100,00		2206,0	—	100,00

Und das Kupfersalz würde enthalten 3 Cu O und 6 aq.

Die Torfoxykrensäure ist demnach nach demselben Typus zusammengesetzt wie die Quellsäuren.

Gemischt mit den Modersubstanzen finden sich in der Natur noch häufig verschiedene Arten kohliger Stoffe. Dieselben entstehen aber durch einen besonderen Process, den Kohlenbildungsprocess, der in vielfacher Beziehung der Fäulniss ganz entgegengesetzt ist. Wenn nämlich die Fäulniss (?) abhängt von Beiwirkung der atmosphärischen Luft und begünstigt wird durch Alkalien, so tritt der Kohlenbildungsprocess ein bei Abschluss der Luft und wird begünstigt durch Beiwirkung von Säuren, welche die Modersubstanzen gleichsam coaguliren und sie, ohne ihre chemische Mischung zu verändern, in Alkalien unlöslich machen. Wenn die Fäulniss bezweckt, organische Stoffe in lösliche Verbindungen und in Nahrungsstoffe für Pflanzen umzubilden, so hat der Kohlenbildungsprocess die Tendenz, den Moder unlöslich zu machen und den darin enthaltenen Kohlenstoff immer mehr zu isoliren. Der Verf. giebt nun folgende, von der p. 131 des vorigen Jahrgangs mitgetheilten etwas abweichende Uebersicht der Modersubstanzen.

A. *Producte der Fäulniss. (?)*

1. *In Alkalien lösliche,*

a. Indifferente.

1) Humusextract $C_{32}H_{32}O_{14}N_2$.

b. Saure.

a) Durch Mineralsäuren fällbare.

α. Durch Essigsäure fällbare, oder Humussäuren.

2) Holzhumussäure $= C_{70}H_{70}O_{28}N_7$.

3) Metahumussäure $= C_{50}H_{50}O_{20}N_5$.

4) Zuckerhumussäure = $C_{30}H_{30}O_{12}N_3$.
5) Anitrohumussäure = $C_{30}H_{30}O_{15}$.
β. In Essigsäure lösliche, oder Modersatzsäuren (Quellsatzsäuren).
6) Anitrosatzsäure = $C_{30}H_{24}O_{12}$.
7) Torfsatzsäure = $C_{30}H_{24}O_9N_3$.
8) Ackersatzsäure = $C_{30}H_{24}O_6N_6$.
9) Porlasatzsäure = ?

b) Durch Mineralsäuren nicht fällbare.

α. Nur durch basische Metallsalze fällbare, oder Quellsäuren.
10) Humusquellsäure = $C_{18}H_{18}O_9N_2$.
11) Torfquellsäure = $C_{15}H_{24}O_{12}N_2$.
12) Anitrokrensäure = $C_{15}H_{24}O_{14}$.
β. Durch neutrale Metallsalze aus schwach mit Essigsäure übersäuerten Flüssigkeiten fällbare, oder Oxykrensäuren.
13) Torfoxykrensäure = $C_{12}H_6O_4N_2$.
14) Humusoxykrensäure ?
15) Anitrooxykrensäure = $C_{12}H_6O_6$?

II. In Alkalien unlösliche.

16) Nitrolin = $C_{28}H_{40}O_9N_5$?

B. *Producte des Kohlenbildungsprocesses.*

C. *Producte der Einwirkung vulcanischer Wärme auf Pflanzenreste.*

(Journ. für prakt. Chem. XXV. p. 189–206.)

Ueber Darstellung des Platinoxyds, von Wittstein.

Das nöthige schwefelsaure Platinoxyd bereitete sich der Verf. auf die Weise, dass Platin in Königswasser aufgelöst, und mit der stöchiometrischen Menge Schwefelsäure (auf 24 Th. Pt. 23 Th.) in einer Porcellainschaale im Sandbade unter stetem Umrühren so lange erhitzt wurde, bis die Masse in ein trocknes schwarzes Pulver verwandelt war. Es hat keinen Nachtheil auf die Reinheit des Platinoxyds, wenn ein wenig Chlorplatin unzersetzt bleibt. Die trockne Masse zog sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft an; in Wasser löste sie sich völlig auf. Die Lösung wurde mit salpetersaurem Baryt ausgefällt und der schwefelsaure Baryt abgeschieden. Das Filtrat wurde in zwei gleiche Theile getheilt, die eine Hälfte mit Aetznatron so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, darauf die andere Hälfte hinzugemischt, und der braune Absatz auf einem Filter gesammelt. Die abgelaufene Flüssigkeit war noch fast ebenso dunkel gefärbt als vor dem Zu-

satz des Natrons; der Niederschlag stellte nach vollständigem Auswaschen und Trocknen dunkelbraun glänzende Stückchen dar, die zerrieben ein umbrabraunes Pulver geben, wog aber nur ein Siebentheil an dem Gewichte des aufgelösten Platins, und selbst dieses zeigte sich nicht ganz frei von Alkali.

Man versuchte nun die Eigenschaft des kohlensauren Kalks, alle diejenigen Oxyde, welche mehr als ein Atom Sauerstoff enthalten, niederzuschlagen. Die von dem durch Natron entstandenen Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde nämlich mit Salpetersäure wieder angesäuert und mit einer Portion kohlensauren Kalks geschüttelt. In der Kälte schien keine Einwirkung statt zu finden, denn der kohlensaure Kalk blieb weiss und die Flüssigkeit dunkel; beim Kochen dagegen schied sich bald ein brauner Niederschlag ab, die überstehende Flüssigkeit hellte sich bedeutend auf, behielt aber eine blassgelbe Farbe, und salpetersaures Silber brachte darin einen Niederschlag von Chlorsilber hervor, woraus sich ergiebt, dass bei der Behandlung des Platinchlorids mit Schwefelsäure ein Theil des erstern unzersetzt geblieben war.

Der braune Niederschlag wurde vollständig ausgewaschen, darauf mit Essigsäure digerirt, um den überschüssigen kohlensauren Kalk zu entfernen und der Rückstand wiederum gewaschen. Dieses Auswaschen ist aber eine höchst langwierige, ja kaum zu vollendende Arbeit, wenn man sich dazu des reinen Wassers bedient, denn nachdem dasselbe fünf Monate lang fortgesetzt war, reagirte das Filtrat noch immer schwach auf Kalk. Man übergoss jetzt den Niederschlag mit Essigsäure, welche durchfiltrirt und mit kleesaurem Ammoniak geprüft, augenblicklich eine starke Trübung erlitt, setzte das Waschen mit $\frac{1}{3}$ Essigsäure haltendem Wasser fort, und gelangte nach drei Wochen dahin, dass durch kleesaures Ammoniak selbst nach längerm Stehen keine Trübung mehr erzeugt wurde.

Das so gereinigte Platinoxyd bildet nach dem Trocknen ein umbrabraunes Pulver, ohne einen Stich ins Röthliche. Längere Zeit der Hitze des kochenden Wassers ausgesetzt, verändert es sein äusseres Ansehen nicht. In einem Tiegel erhitzt, zersetzt es sich mit Explosion und Ausstossung eines schwärzlichen Rauches, wobei ein Theil des Präparats herausgeschleudert wird, während sich das Innere des Tiegels ganz mit schwammigem Platin überzieht. Um seine Zusammensetzung durch einen Glühversuch zu ermitteln, bediente sich der Verf. daher einer 5 Zoll langen, $\frac{1}{4}$ Zoll weiten und an einem Ende verschlossenen Glasröhre, in welcher 9,3 Gr. über einer Weingeistlampe allmählig erhitzt wurden. Nach der Verpuffung wurde der Inhalt der Röhre herausgespült, auf einem Filter gesammelt und geglüht; man erhielt 6,88 Gr. Metall, welche 9,25 $PtO_2 + 2$ aq. entsprechen. Das braune Oxyd ist demnach ein Bihydrat, in welchem

der Sauerstoff des Wassers eben so viel beträgt als der Sauerstoff des Oxyds. *(B. R. XXIV. p. 45—50.)*

Kleinere Mittheilungen.

Liriodendrin. BOUCHARDAT hat bei einer neuerlichen Untersuchung der Tulpenbaumrinde *Emmet's* Liriodendrin nicht gefunden, sondern ausser Holzfaser, Salzen, Gummi, Pectin und Gerbstoff noch ein Pflanzenalkali, scharfes Weichharz und einen krystallisirbaren Stoff, den er Piperin nennt, ohne jedoch seine Uebereinstimmung mit dem Piperin des Pfeffers näher nachzuweisen. Als beste Formen für Anwendung der Tulpenbaumrinde werden empfohlen, das Pulver zu ʒj — ʒjβ täglich, das alkoholische Extract zu 15 Gran täglich und ein durch Digestion von 1 Th. der Rinde mit 1 Th. rectif. Weingeist und 10 Th. weissem Rheinwein bereiteter Wein. *(Bull. de thérap. XIX. 243.)*

Verhalten des Salmiaks zu Jodkalium und darauf zu gründende Anwendung des Jodammoniums. Dr. v. BRESLAU in München hat bereits seit längerer Zeit ein aus 1 Th. Jodkalium und 8 Th. Salmiak bestehendes Pulver in Kissenform zu Zertheilung von Drüsengeschwülsten auflegen lassen. Die Wirkung dieses Mittels beruht auf der Bildung von Jodammonium. A. VOGEL hat darüber Versuche angestellt und gefunden, dass sich beide Salze in ganz trockner Luft nicht zersetzen, dass aber in feuchter Luft Jodammonium entsteht, welches allmählig einen Theil seines Jods abgiebt (daher ammoniakalischer und Jodgeruch und Färbung der Masse); dabei wird kein Sauerstoff absorbirt, sondern nur das Wasser allmählig zersetzt. Andere Chlorverbindungen zersetze das Jodkalium erst in der Hitze. *(J. f. pr. Ch. XXII. p. 146—151.)*

Zersetzung von Jodkalium und Jodblei durch Aether. A. VOGEL hat beobachtet, dass beide genannte Jodverbindungen durch Kochen mit Aether dergestalt zersetzt werden, dass sie einen Theil des Jods an den Aether abgeben. *(J. f. pr. Ch. XXII. p. 148.)*

Silberoxyd als Heilmittel. LANE empfiehlt wiederholt das durch Alkalien oder Kalkwasser aus dem salpeters. Salze gefällte Silberoxyd als *antisyphiliticum,* und zwar äusserlich als Salbe zu 5 — 10 Gran auf 1 Drachmen Fett, innerlich in Pulvern bis höchstens 6 Gran täglich. *(B. R. XXV. p. 96.)*

Pâte de Cimara. Das in Wien unter diesem Namen verkaufte Haarschwärzmittel enthält nach SIGMUND in einer Unze: 6 Drachmen 54 Gran Aetzkalk, 11 Gran Bleiglätte und 54 Gran kohlens. Bleioxyd. Die Anwendung ist die an andern ganz ähnlichen Mitteln schon bekannte. *(B. R. XXV. p. 97.)*

Ononis spinosa. Auch die Wurzel dieser schon lange als heilkräftig bekannten, neuerdings wieder von ASCHERSON gegen Rheumatismen empfohlnen Pflanze gehört unter die nach ihrer Zusammensetzung noch nicht bekannten Mittel. *(B. R. XXV. p. 92.)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

26. März 1842. №. 13.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Untersuchungen über den Tolubalsam, von Deville.

Folgende Abhandlung bildet den ersten Theil einer grösseren Untersuchung über die Harze, bei welcher der Verf. von der ganz natürlichen Idee ausging, dass man alle Harze auf ätherisch-ölige Körper zurückführen könne, durch deren Veränderung — die übrigens in den Organen der Pflanze selbst oft eine viel complexere ist, als die blosse einfache Verharzung der Oele durch Oxydation — sie entstanden sind. Alle in dieser ätherisch-öligen Grundlage, die oft so veränderlich sein mag, dass man unveränderte Reste in den Harzen gar nicht mehr antrifft, enthaltenen Körper werden sich in veränderter Gestalt in den Harzen wiederfinden, daher also die Harze ähnliche Analogien darbieten, als die ätherischen Oele. Die Balsame, welche unvollständige Produkte dieser Art von Processen zu sein scheinen, müssen vor allen Dingen untersucht werden. Der Perubalsam ist bereits Gegenstand ausführlicher Arbeiten gewesen, die Benzoë ist bekannt genug. Zwischen beiden inne steht der noch unvollständig untersuchte Tolubalsam. Der Verf. hat diese Lücke ausgefüllt. Er fand, dass der Tolubalsam sowohl Benzoës. und einen wahrscheinlich dem Benzoylwasserstoff isomeren Körper, als auch Cinnamein enthalte; ausserdem ist darin ein Kohlenwasserstoff C_{24} H_{36} enthalten, den der Verf. Tolen nennt und der dem Cedren isomer ist. Die Harze des Tolubalsams lassen sich nur schwierig auf Cinnamein oder Benzoën zurückführen. Durch Destillation erhält man das dem Benzin analoge Benzoën = C_{14} H_{16}. Merkwürdig ist das Vorkommen

von fertig gebildetem Benzoëäther in dem Tolubalsam. Der Verf. meint jedoch, dass das von CAHOURS durch Destillation der von Benzoësäure befreiten Benzoë erhaltne Oel wahrscheinlich ebenfalls Benzoëäther gewesen sei; dass es ihm nach einigen Angaben von PLANTAMOUR nicht unwahrscheinlich scheine, dass der Perubalsam auch ohne Concurrenz von Alkohol Zimmtsäureäther liefern könne und dass ihm endlich eine nächstens zu publicirende Untersuchung über Guajacharz bereits das Vorkommen eines fertigen Aethers auch in diesem Harze anzunehmen erlaube.

Es giebt zwar verschiedene Varietäten des Tolubalsams im Handel, doch hängen die geringen Abänderungen in Durchsichtigkeit und Consistenz grösstentheils nur von der Temperatur und von dem verschiedenen Wassergehalte ab. Das chemische Verhalten war stets dasselbe.

Oel des Tolubalsams. Der Tolubalsam enthält nur wenig Oel. Um möglichst viel davon zu erhalten, muss man 4 Th. Balsam mit höchstens 3 Th. W. destilliren und nur dasjenige W. wieder in die Retorte zurückgeben, welches bereits in der florentiner Vorlage sein Oel abgesetzt hat. Das Oel löst sich nämlich sehr leicht in W. auf und geht reichlich mit demselben fort, da sein spec. Gewicht wenig von 1,0 abweicht. 4 Kilogr. Tolubalsam lieferten nur 8 Grammes rohes Oel. Dieses Oel enthält 86,4 C, 11,0 H, 2,6 O; es besteht aus folgenden Substanzen:

a) Tolen *(Tolène)*. Wenn man das rohe Toluöl lange auf 160° erhitzt und das erhaltene Destillat mehrmals über Kalihydrat, welches bei dieser Temperatur schmilzt, rectificirt, so erhält man einen bei 170° kochenden flüssigen Kohlenwasserstoff, der dem Cedren WALTERS polymer ist, aber ein weit grösseres, der Zahl 5,7 sich näherndes spec. Gew. des Dampfes hat, daher denn auch die Formel $C_{24}\ H_{36}$ heissen muss:

C	88,58	88,62	24	88,89
H	11,35	11,30	36	11,11
	99,93	99,92		100,00

b) Benzoësäure. Nachdem das Tolen ganz übergegangen ist, erscheinen in der Vorlage (oder setzen sich beim Stehenlassen des Rückstandes ab) Krystalle, die sich wie Benzoës. verhalten, auch 68,87 C, 5,20 H, 25,93 O geben.

c) Cinnamein. Zuletzt bleibt ein zäher, Papier befleckender, mit Alkalien sich z. Th. verbindender, bei wenigstens 340° nicht ganz ohne Zersetzung kochender Rückstand. Was bei 340—350° übergeht, besteht aus

C	79,96	81,12
H	7,62	8,83
O	12,42	10,05
	100,00	100,00

ist also Cinnamein.

Vielleicht finden sich indess noch andere Körper im Toluöl. Wenn man z. B. bei Rectification des Tolens die zuletzt, bei 180°, übergehenden Portionen für sich sammelt, so enthalten diese 84,90 C, 11,83 H, 3,27 O, scheinen also ein Tolenhydrat zu sein. Die Benzoësäure ist vielleicht nur durch die Wasserdämpfe mit übergerissen, oder sie ist aus einem dem Benzoylwasserstoff isomeren Körper entstanden. — Das Toluöl setzt an der Luft erst Benzoës. ab, verharzt sich dann und wird fast ganz fest.

Freie Säuren des Tolubalsams. Sowohl Benzoës., als Zimmts. finden sich im Tolubalsam. Es ist bekanntlich äusserst schwierig beide scharf zu trennen und auch die Elementaranalyse eines Gemenges beider Säuren wird keinen sichern Schluss auf die relativen Verhältnisse beider erlauben. Man stellte darüber folgende Versuche an:

1) Wenn man sehr zähen Tolubalsam längere Zeit im Wasserbade bei 80—90° mit kohlens. Natron behandelt, so wird er ziegelroth und ganz fest und man erhält eine schmutzig grüngelbe Lösung, aus welcher Chlorcalcium unter Entfärbung Harzkalk und kohlens. Kalk niederschlägt. Die entfärbte Flüss. giebt dann mit Salzs. einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher 68,76—69,0 C, 5,25—5,5 H enthält, also der Benzoës. sehr nahe entspricht. — 2) Behandelt man das festgewordne rückständige Harz von dieser Behandlung mit verdünnter Kalilauge in möglichst geringer Menge, so löst es sich auf; sättigt man dann die Lösung mit Kohlens. und fällt darauf durch Chlorcalcium und nach Absonderung des Niederschlags durch Salzs., so besteht die gefällte Säure aus 69,05 C, 5,51 H, 25,44 O. — 3) Als man denselben Balsam gänzlich in schwacher Kalilauge auflöste und die Lösung wie oben erwähnt behandelte, erhielt man eine Säure mit 68,8 C, 5,4 H.

4) Lässt man trocknen Tolubalsam lange Zeit mit heissem Wasser stehen, so löst das Wasser eine Säure auf, die sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidet und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser 71,86 C und 5,71 H enthält, also z. Th. Zimmtsäure ist. — 5) Frémy erhielt durch Behandlung des Tolubalsams mit alkoholischer Kalilösung nur Zimmtsäure.

Diese Resultate erklären sich recht gut, wenn man bedenkt, dass zimmts. Natron in W. schwerlöslicher ist, und sich schwieriger bildet, als zimmts. Natron, dass Zimmts. weit schwerlöslicher ist, als Benzoës., daher beim Erkalten wässriger Lösungen eher niederfällt, dass zimmts. Kali weit löslicher

in Alkohol ist, als benzoës. Kali. Bei der Verharzung vermehrt sich die Menge der Zimmts., daher enthalten flüssige Balsame weniger davon, als feste. — Wenn man die oben im dritten Versuche erhaltne Säure in heissem Alkohol auflöst, so krystallisirt aus der gesättigten Lösung beim Erkalten erst Benzoës. in Nadeln, später Zimmts. in Tafeln. Durch möglichste mechanische Trennung der Krystalle und gesondertes Umkrystallisiren gelingt es endlich beide Säuren zu trennen und die Benzoës. mit 69,0 C, 5,4 H, die Zimmts. mit 72,8 C, 5,6 H zu erhalten.

Harz des Tolubalsams. Der Tolubalsam enthält ein in Alkohol und verdünnter Kalilauge vollständig lösliches Harz, welches man erhält, wenn man den Balsam in sehr verdünnter Kalilauge auflöst — die dabei sich ausscheidenden Tröpfchen von Tolen mit Fliesspapier wegnimmt — und dann durch lange fortgesetzte Behandlung mit Kohlensäuregas die Kaliverbindung des Harzes niederschlägt, wobei sich die Lösung etwas entfärbt. Der Rest des Harzes wird dann durch Chlorcalcium gefällt. Die filtrirte gelbliche Flüss. enthält dann noch benzoës. und zimmts. Kali. Durch Behandlung der Niederschläge mit Salzsäure scheidet man das Harz ab. Um es von Oel zu befreien, so dass es bei 102—103° nicht mehr zusammenbäckt, löst man es in wenig Alkohol und fällt es durch W. wieder aus. Es stellt ein rosenrothes Pulver von schwachem Vanillegeruch dar, das seine Farbe sehr leicht verändert und sehr hygroskopisch ist. Mit rauchender Salpeters. entzündet es sich. Es besteht aus:

C	68,1	67,9	68,3	68,3	68,6	18	68,4
H	6,7	6,6	6,7	6,6	6,4	20	6,3
O	25,2	25,5	25,0	25,1	25,0	5	25,3
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		100,0

Rückstand von der Bereitung des Tolubalsamöls. Wenn man diesen harzigen Rückstand schmilzt und an der Luft erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen und ein ruhiges Fliessen eintritt, dann aber in eine sehr geräumige Retorte bringt und stark erhitzt, so geräth er in ein regelmässiges Kochen und lässt in die Vorlage eine beträchtliche Menge einer farblosen, zähen, beim Erkalten krystallisirenden Substanz übergehen, dann hört die Destillation eine Weile auf und ist wegen des starken Aufblähens schwierig weiter zu führen. Bei öfterem Umrühren und Schütteln unter starker Erhöhung der Hitze gelangt man jedoch zu einer zweiten Periode ruhigen Flusses und regelmässiger Destillation. Jetzt gehen viele Gase, wenig Wasser und endlich eine schwere, farblose, aber sehr dünne Flüssigkeit über. Zuletzt bleibt Kohle mit Harz gemengt, da das Aufblähen eine vollständige Beendigung der Operation unmöglich macht.

Die Gase sind ein variables Gemenge von Kohlenoxyd u. Kohlensäure.

Die krystallisirbare Substanz erscheint nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als fast reine Benzoësäure, die in ihren beiden Varietäten, sowohl in Blättchen, als in Nadelbüscheln erhalten wurde. Die Analyse gab 68,71 C, 5,05 H. Das bei 100° getrocknete Barytsalz enthielt 40,4 p. c. Baryt. — Lässt man grosse Quantitäten dieser Benzoësäure krystallisiren, so schiessen aus den letzten Mutterlaugen neben den Blättchen der Benzoësäure auch prismatische Zimmtsäurekrystalle an, die sich z. Th. mechanisch sondern liessen und in der That 72,95 C, 5,72 H enthielten. Die Zimmtsäure scheint hier von einer zurückgehaltnen kleinen Quantität von Cinnamein herzurühren.

Das flüssige Destillat besteht aus zwei Theilen; dem weniger flüchtigen Benzoëäther und einem flüchtigeren Kohlenwasserstoff, den der Verf. Benzoën nennt.

Man erhält das Benzoën, wenn man die rohe Flüssigkeit umdestillirt, alles unter 180° Uebergehende für sich sammelt, dieses bei 130—140° für sich und zuletzt über Aetzkali rectificirt und über Chlorcalcium trocknet. Es ist eine sehr bewegliche, farblose, fast ganz wie Benzin riechende, bei 108° kochende und ohne Zersetzung vollständig destillirbare, in W. gar nicht, in Alkohol wenig, in Aether besser lösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. 0,87 bei 18° C; Brechungsexponent bei 20° = 1,4899. Es besteht aus:

C	91,2	91,2	91,1	14	91,3
H	9,0	8,7	8,8	16	8,7
	100,2	99,9	99,9		100,0

Das spec. Gew. des Dampfes wurde durch den Versuch = 3,26 gefunden, die Rechnung giebt 3,246.

Man sieht, dass die Retinaphtha von Pelletier und Walter dem Benzoën äusserst ähnlich und isomerisch ist. Die Formel des Benzoëns würde eine Ableitung der Benzoësäure durch Substitution zulassen. Angestellte Versuche vermochten jedoch diese Annahme nicht zu beweisen — wie auch schon Laurent bei der Retinaphtha fand. Der Verf. destillirte unter wiederholter Cohobation Benzoën mit chroms. Kali und Schwefels. und erhielt ziemlich viel krystallisirte Benzoësäure. Aber die Operation gelang nicht immer, und namentlich nicht wieder mit sehr sorgfältig gereinigtem Benzoën. Es scheint daher, als ob das Benzoën benzoës. Kali aufzulösen im Stande sei. Benzoëndampf wird durch Kalikalk in der Glühhitze nicht verändert. Salzs. wirkt auf das Benzoën nicht ein.

Wenn man rauchende Schwefels. mit Benzoën zusammenbringt, so löst sich letzteres schnell unter Wärmeentwickelung auf, und lässt man dabei so viel auflösen, als nur gelöst werden kann, so erhält man nach dem Erkalten eine krystallinische Masse von Benzoënschwefelsäure. Um diese rein

zu gewinnen, sättigt man sie mit kohlens. Bleioyyd, scheidet durch Schwefelwasserstoff das Blei wieder ab und dampft das Filtrat erst im Wasserbade, dann im *Vacuo* ab. Die Säure bildet eine weisse, blättrich-krystallinische, sehr hygroskopische und leicht schwarz werdende Masse. Sie ist der Naphthalinschwefels. analog zusammengesetzt, nämlich $C_{14} H_{14} S_2 O_5 + 3$ aq.:

C	44,1	44,6	14	44,2
H	5,3	5,4	20	5,2
S			2	50,6
O			8	
				100,0

In der Hitze zersetzt sie sich in schweflige Säure, Kohle und empyreumatische Produkte. — Das Kalisalz ist wasserfrei, blättrig, sehr löslich, enthält 15,3 p. c. Kali. Das Barytsalz bildet krystallinische Schuppen, ist in Wasser sehr löslich, aber nicht zerfliesslich; es ist wasserfrei und besteht aus:

C	34,81	34,04	14	35,04
H	3,20	3,12	14	2,91
S	13,80		2	13,43
Ba	28,40		1	28,60
O			6	20,02
				100,00

Das Ammoniaksalz krystallisirt in sternförmigen Gruppen; das Bleisalz ist ebenfalls leicht löslich. Weder Silber- noch Kupfersalze fällen die benzoënschwefels. Salze, welche ziemlich stabil zu sein scheinen. — Ueber der Benzoënschwefels. bildet sich bei Behandlung des Benzoëns mit Schwefels. auch ein andrer Körper, der sich bei Verdünnung der Flüss. mit W. als sehr glänzendes krystallinisches Pulver, immer in kleiner Menge absetzt. Er ist wahrscheinlich dem Sulfobenzid analog. Salpetersäure wirkt auf gleiche Weise auf das Benzoën, sie mag rauchend und sehr concentrirt oder verdünnt sein, nur ist die Wirkung im letztern Falle ausserordentlich langsam. — Trägt man in gut abgekühlte rauchende Salpeters. Benzoën bis zur Sättigung, rührt um und verdünnt dann die klare rothe Flüss. mit viel Wasser, so scheidet sich eine schwere rothe Flüssigkeit ab, die man durch Umdestilliren reinigt; diese Flüss., Nitrobenzoën *(Protonitrobenzoène, nitrobenzoënase)* ist dann farblos, riecht nach bittern Mandeln, schmeckt erst süss, dann stechend, hat bei 16°,5 ein spec. Gew. = 1,18, kocht bei 225° und destillirt mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes über. Das spec. Gew. des Dampfes wurde = 4,95 gefunden, die Rechnung giebt bei Annahme 4facher Condensation 4,87, denn der Körper besteht aus:

C	61,20	61,28	61,07	14	61,23
H	5,28	5,20	5,25	14	5,12
N	10,75			2	10,32
O				4	23,33
					100,00

In Kalilauge löst sich der Körper mit rother Farbe, Salzs. fällt aus dieser Lösung ein braunes Pulver. Löst man Nitrobenzoën in Alkohol und destillirt mit alkoholischer Kalilauge, so geht erst Alkohol, dann aber ein röthliches, dem Azobenzid analoges Oel über.

Bei weiter eingreifender und durch Kochen unterstützter Einwirkung der rauchenden Salpeters. auf Benzoën oder den vorigen Körper erhält man durch Fällen der Flüss. mit Wasser nicht mehr ein rothes Oel, sondern einen krystallinischen Niederschlag von Binitrobenzoën (*nitrobenzoenèse* n. Laurent). Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt bildet diese Verbindung lange, glänzende, prismatische Nadeln. Sie schmilzt bei 71° und erstarrt beim Erkalten zu einer sehr harten Masse von strahligem Bruche; stärker erhitzt giebt sie leicht Dämpfe, die sich an kalten Körpern condensiren, bei 300° kocht sie, färbt sich aber dabei und lässt einen bedeutenden Rückstand. In Kalilauge löst sie sich, Säuren fällen aus der Lösung denselben Körper, wie beim Nitrobenzoën. Durch längeres Kochen mit rauchender Salpeters. — in welcher die Verbindung löslich ist — wird sie nicht weiter verändert. In Wasser löst sie sich fast gar nicht. Sie besteht aus:

C	46,2	46,0	14	46,1
H	3,5	3,5	12	3,3
N	15,5		4	15,5
O			8	35,1
				100,0

Da man von dem Benzin wohl das Nitrobenzid, noch nicht aber ein Binitrobenzid kennt, so löste der Verf. reines Benzin in seinem 5—6-fachen Vol. Salpeters., kochte die Lösung bis auf $\frac{1}{5}$ ein und fällte sie dann mit Wasser. Er erhielt einen Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt eine weisse, nadelförmig krystallinische, aus der heissen weingeistigen Lösung beim Erkalten in sternförmig gruppirten Blättchen krystallisirende, beim Verdunsten in langen Nadeln anschiessende Substanz von folgender Zusammensetzung darstellte:

C	42,70	12	42,77
H	2,56	8	2,38
N	17,10	4	16,83
O		8	38,02
			100,00

Die Analogie zwischen Benzin und Benzoën wird so vollständig hergestellt. Das Benzoën scheint daher auch, wie das Benzin, Cumin u. s. w. als ein Zersetzungsprodukt einer Säure angesehen werden zu müssen. Es ist aber Zimmtsäure *minus* $C_4\ O_4$ = Benzoën; oder man muss eine dem benzoës. Methyloxyd isomere Säure $C_{16}\ H_{16}\ O_4$ annehmen, die durch Verlust von $C_2\ O_4$ zu Benzoën wird. — Das wenige, was man von der Einwirkung des Chlors auf Benzin kennt, bestätigt auch die Analogie mit dem Benzoën.

Im zerstreuten Lichte wirkt nämlich Chlor schon energisch auf Benzoën ein; es wird unter Erhitzung und Salzsäureentwickelung absorbirt. Zuletzt scheiden sich Krystalle aus. Bis dahin enthält die chlorhaltige Flüss. ohne Zweifel verschiedne Verbindungsstufen. Der Verf. suchte diese möglichst zu trennen. Wenn man Benzin im Dunkeln 4 St. lang mit viel Chlorgas behandelt, dann das Chlor durch einen Strom von Kohlensäuregas bei 50—60° deplacirt, so erhält man eine Flüssigkeit, die 78,42 C, 7,71 H, 13,87 Cl enthält, oder ungefähr der Formel $C_{14}\ H_{15}$ Cl entspricht. Setzt man die Chlorbehandlung unter denselben Umständen 8 Tage lang fort, so enthält dann das Produkt 46,12 C, 4,11 H, 49,77 Cl, oder nahe $C_{28}\ H_{15}\ Cl_5$. Destillirt man jedoch die letztere Flüssigkeit, so geht zuerst ein Produkt ohne alle Salzsäure über, dann beginnt erst Salzsäureentwickelung und Zersetzung des Rückstandes. Jenes Destillat ist farblos, sehr flüssig, kocht bei 170° und destillirt unzersetzt; es besteht aus:

C	65,66	66,5	66,2	14	66,45
H	6,48	5,8	6,1	14	5,54
Cl	27,86	27,7	27,7	2	28,01
	100,00	100,0	100,0		100,00

Man könnte es also Einfach-Chlorbenzoën *(Benzoène monochloré,* Chlorbenzoënes) nennen.

Lässt man Chlorgas durch Benzoën im zerstreuten, aber hellen Lichte streichen, so lange als noch Salzsäure entwickelt (d. h. so lange ein in dem Wasser, worin die Gasbereitungsröhre mündet, liegendes Stück Kreide noch angegriffen) wird, so erhält man einen farblosen, sehr flüssigen, jedoch nicht ohne Salzsäurebildung destillirbaren Körper von folgender Zusammensetzung:

C	35,3	35,6	14	36,2
H	2,6	2,7	12	2,6
Cl	62,1	61,7	8	61,2
	100,0	100,0		100,0

Diese Verbindung scheint also $C_{14}\ H_{10}\ Cl_6 + H_2\ Cl_2$ (chlorwasserstoffs. Chlorbenzoënis) und der darin enthaltne Körper $C_{14}\ H_{10}\ Cl_6$ das

Chloroform der Benzoylreihe zu sein; doch wurde nicht geprüft, ob mit W. nur Salzs. und Benzoës. entsteht.

Die zähe Flüssigkeit, in der sich, wie oben erwähnt, Krystalle abgesetzt hatten, wurde noch einige Zeit in der Hitze mit Chlor behandelt, dann das Chlor durch Kohlens. deplacirt und nun bestand das Produkt aus:

C	24,87	24,6	14	24,9
H	1,67	1,6	14	1,5
Cl	73,46	73,8	10	73,6
	100,00	100,0		100,0

war also $= C_{14} H_{10} Cl_6 + H_4 Cl_4$.

Die Krystalle entstehen noch schneller bei directer Einwirkung des Sonnenlichts. Sie lassen sich durch Umkrystallisiren aus Aether, in dem sie mit Hülfe der Wärme etwas löslich sind, reinigen, doch schwer ganz von einer zähen, öligen, weniger chlorhaltigen Verbindung vollständig befreien. Sie sind farblos und durchsichtig und bestehen aus:

C	22,84	22,42	14	22,6
H	1,88	1,76	12	1,6
Cl	75,28	75,82	16	75,8
	100,00	100,00		100,0

Sie sind also $= C_{14} H_6 Cl_{10} + Cl_6 H_6$ und entsprechen der von Péligot durch Behandlung des Benzins mit Chlorgas im Sonnenlichte erhaltnen Verbindung.

Wenn man endlich die Flüss. sammt den Krystallen in einem Strome von Chlorgas destillirt und öfters cohobirt, so condensirt sich zu Ende jeder Destillation in dem Retortenhalse eine kleine Menge eines seidenartigen krystallisirten Körpers, indem sich gleichzeitig viel Salzs. entwickelt. Dieser Körper, den man Chlorbenzoënyl nennen könnte, besteht aus;

C	27,6	14	28,1
H	0,7	4	0,6
Cl	71,7	12	71,3
	100,0		100,0

Will man die Chlorbehandlung noch weiter treiben, so erhält man einen gelben harzigen Rückstand.

Es ist nur noch übrig zu beweisen, dass das fixere der beiden bei Destillation des Tolubalsams erhaltnen Oele wirklich Benzoëäther ist. Es kocht bei 208—209°, ist farblos, riecht ätherartig, hat ein spec. Gewicht = 1,06 bei 18°, wird von Salpeters. in Benzoës. und ein gelbes amorphes Harz verwandelt, und enthält im Mittel 71,9 C und 6,68 H. Behandelt man die Flüss. mit Kalilauge, so erhält man eine Lösung, die benzoës. Kali enthält und bei wiederholter Destillation, zuletzt über Aetzkalk, ein Destillat

giebt, das alle Eigenschaften von Alkohol zeigt. Ammoniak wird absorbirt unter Bildung einer weissen, warzigen Substanz, die durch W. und Säuren wieder in Benzoëäther und Ammoniak zerfällt. Mit sehr conc. Kalilauge scheint der Aether in der Kälte fest zu werden, setzt man dann Wasser zu, so löst sich nur ein Theil auf, der unzersetzte Aether fällt zu Boden und verschwindet nur langsam. In der Wärme tritt diese Erscheinung nicht ein. An der Luft bildet sich durch Einwirkung des Kali auf den gebildeten Alkohol etwas Aldohydharz und färbt die Flüssigkeit. — Um den Benzoëäther aus dem Tolubalsam zu erhalten, erhitzt man das rohe Oel langsam bis 200°, wo kein Benzoën mehr zurückbleibt; dann destillirt man einigemal für sich, immer nur die ersten $\frac{2}{3}$ aufsammelnd (das letzte Dritttheil enthält so viel Benzoës., dass es beim Erkalten erstarrt), erwärmt dann längere Zeit mit Bleioxyd und destillirt nochmals. Mehrmalige Destillation über Bleioxyd verändert den Siedepunkt und die Zusammensetzung etwas. — Man kann sich die Entstehung des Benzoëäthers in der Pflanze nur durch Einwirkung der Benzoës. auf gährende zuckerhaltige Säfte erklären. — Merkwürdigerweise würde sich das Harz des Tolubalsams $C_{18}\ H_{20}\ O_5$ als Oxyd des Benzoëäthers betrachten lassen.

Was die Zersetzung des Toluharzes in der Hitze betrifft, so kann man nur sagen, dass $9\ (C_{18}\ H_{20}\ O_5)$ sind $= C_{46} + 11\ (C_2\ O) + 18\ (H_2\ O + 4\ (C_{14}\ H_{16}) + 4\ (C_{18}\ H_{20}\ O_4)$. *(Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. III.* 1841. *Oct. p.* 151—195.*)*

Ueber neue stickstoffhaltige Verbindungen der Naphthalinreihe, über Phthalinsäure und Nitronaphthalinsäure, von Laurent.

Nitronaphthaléise. — Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzte man, in einer ziemlich grossen Retorte, 1 Pfd. Salpetersäure zum Sieden, und liess nach und nach Naphthalin hineinfallen. Es wurde von diesem so lange zugesetzt, als die Säure noch auflöste, und die Flüssigkeit, nachdem sie einige Minuten im Sieden erhalten war, erkalten gelassen. Nach einigen Stunden setzten sich schöne glänzende Nadeln von reiner Nitronaphthalese ab. Die Retorte wurde von Neuem erhitzt, und die Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, bis sich am Boden der Retorte eine ölartige Materie absonderte. Beim Erkalten erhielt man eine feste, gelbliche Masse, von dem Ansehen und der Consistenz des Wachses. Die Säure wurde abgegossen, die gelbliche Masse zuerst mit etwas Alkohol gewaschen, dann mit Aether einige Augenblicke zum Sieden erhitzt. Eine ziemliche Portion der gelben Masse blieb ungelöst: es war Nitronaphthalese. Die erkaltete ätherische Auflösung

wurde abgegossen, und in einem nur unvollkommen verschlossenen Gefässe der Krystallisation überlassen. Der Rest des Aethers, welcher noch viel von den Krystallen, gemengt mit einer ölartigen Materie, enthielt, wurde zurückgestellt. Die aus der ätherischen Auflösung abgeschiedenen Krystalle bestehen fast ganz aus Nitronaphthaleise, gemengt mit etwas Nitronaphthalese. Letzteres kann man, da es in Aether viel weniger löslich, als ersteres ist, durch eine zweite Behandlung mit Aether fast ganz davon trennen; man darf den Aether nur nicht zum Sieden erhitzen. Zur völligen Reinigung des Nitronaphthaleise löst man es in siedendem Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist; beim Erkalten fällt es fast ganz in federbartähnlich gruppirten Nadeln heraus.

Es ist schwach gelb, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, aber sehr wenig löslich in Alkohol; es schmilzt viel leichter als Nitronaphthalese, denn es wird schon in siedendem Alkohol flüssig. Beim Erkalten erstarrt es zu einer strahlenförmigen Masse. Beim Erhitzen in einer Glasröhre scheint es theilweise ohne Veränderung zu destilliren; nach einigen Augenblicken zersetzt es sich aber plötzlich unter Feuererscheinung; mit einer alkoholischen Kalilösung färbt es sich roth und zersetzt sich damit beim Sieden. Es ist etwas löslich in concentrirter heisser Schwefelsäure; Wasser schlägt es daraus wieder nieder; in Salpetersäure löst es sich ohne Veränderung auf. Es besteht aus:

C	50,23	50,23	50,00	50,45	20	1528,0	50,28
H	2,33	2,40	2,33	2,35	11	68,5	2,25
O	32,44	32,37	32,67	32,20	10	1000,0	32,91
N	15,00	15,00	15,00	15,00	5	44,25	14,56
	100,00	100,00	100,00	100,00		3039,0	100,00

Nach dieser Analyse wäre die Verbindung Naphthalin, in welchem $\frac{5}{2}$ Aeq. Wasserstoff durch $\frac{5}{2}$ Aeq. Untersalpetersäure ersetzt sind.

Nitronaphthalise. Wenn man Naphthalin 1—2 Tage lang mit Salpetersäure im Sieden erhält, so bekommt man fast farblose Krystalle, die aus Nitronaphthalese, Nitronaphthaleise, Nitronaphthalise und einem neuen Körper bestehen, von demselben Verhalten wie diese stickstoffhaltigen Verbindungen; L. nennt ihn vorläufig Nitronaphthale. Das Verhältniss dieser Materien variirt je nach der Quantität der Säure und der Dauer des Siedens.

Bei 4 Operationen bekam man ein Gemenge, welches hauptsächlich Nitronaphthalise und Nitronaphthale enthielt. Ersteres trennte man mittelst Aether (die beiden anderen sind darin wenig löslich), erhitzte alsdann den Rückstand mit einer hinreichenden Menge Alkohol, um davon ungefähr die Hälfte beim Erkalten aufgelöst zu halten; bei sehr langsamer, freiwilliger Verdampfung bildeten sich sehr verlängerte, mit einigen sehr feinen Nadeln gemengte

rhomboidale Lamellen; ein Theil der Nadeln wurde durch Schütteln und Abgiessen davon getrennt. Durch nochmaliges Kochen mit Alkohol wurden die rhomboidalen Lamellen reiner und gross genug, um sie mittelst einer Zange von den beigemengten Nadeln trennen zu können.

Diese rhomboidalen Lamellen sind das Nitronaphthalise; es ist schwach gelb gefärbt, geruchlos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und kochendem Aether. Es schmilzt bei 210° und erstarrt beim Erkalten zu einer fasrig divergirenden Masse. Beim Erhitzen an der Luft verflüchtigt es sich unzersetzt; versucht man es aber in einer Röhre zu destilliren, so entzündet es sich, unter Rücklassung von Kohle und Ausstossung eines braunen Rauchs. Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es in der Wärme ohne Zersetzung auf, vorausgesetzt, dass man nicht zu stark erhitzt. Eine siedende weingeistige Kalilösung, so wie Chlor, färbt es anfangs rosenroth und zersetzt es alsdann vollkommen. Mit Kalk erhitzt, verbrennt es. Es besteht aus:

C	46,26	—	45,95	20	1523	—	46,01
H	2,03	—	2,10	10	62	—	1,87
O	35,20	—	35,44	12	1200	—	36,12
N	16,51	—	16,51	6	531	—	16,00
	100,00	—	100,00		3321	—	100,00

Die Zusammensetzung entspricht einem Aequivalent Naphthalin, worin 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt sind.

Nitronaphthale. Zur Darstellung dieser Verbindung vermischte man alle Rückstände von der Bereitung der vorhergehenden Materien, und hielt sie 6 Tage lang mit einer hinreichenden Quantität Salpetersäure im Sieden. Nach dieser Zeit setzten sich beim langsamen Erkalten schöne durchsichtige Nadeln ab, die auf einem Trichter zuerst mit Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen wurden. Wenn man sie sogleich mit Wasser wäscht, so fällt mit dem Nitronaphthale eine kleine Quantität einer harzartigen Substanz nieder. Es ist gut, die trockenen Krystalle mit etwas Aether zu waschen, um Spuren dieser harzartigen Substanz zu entziehen.

Das frisch bereitete Nitronaphthale scheint farblos, durchsichtig zu sein, nachdem es aber mit Wasser gewaschen und getrocknet ist, wird es etwas matt und sehr schwach gelblich. Von allen Stickstoffverbindungen des Naphtalins ist es am schwersten in kochendem Alkohol und Aether löslich. Beim Erkalten fällt es daraus in sehr kleinen, dem schiefen System mit rectangulärer Basis angehörenden Prismen nieder. Es schmilzt bei 215°. Schmilzt man 0,1 Gr. auf einer Glastafel, so erstarrt es beim Erkalten und bleibt durchsichtig, wenn man es aber von Neuem erhitzt, ohne es indessen zu schmelzen, so krystallisirt es plötzlich. Man kann es auch während dem

Schmelzen zum Krystallisiren bringen, wenn man es mit einer Spitze leise berührt. Auf dem Platinblech erhitzt, scheint es sich unverändert zu verflüchtigen; versucht man aber es in verschlossenen Gefässen zu destilliren, so zersetzt es sich plötzlich unter Lichterscheinung. Eine kochende, alkoholische Kalilösung färbt sich damit zuerst orangeroth und zersetzt es dann mit brauner Färbung. Von concentrirter, heisser Schwefelsäure wird es leicht, ohne Veränderung aufgelöst; erhitzt man aber zu stark, so wird die Auflösung braun und es entwickelt sich schweflige Säure. Ein Gemenge von Nitronaphthale mit Barythydrat entzündet sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen. Es besteht aus:

C	46,08	—	46,00	19	1451	—	46,18
H	1,81	—	2,03	10	62	—	1,97
O	34,80	—	34,67	11	1100	—	34,97
N	17,31	—	17,20	6	531	—	16,88
	100,00	—	100,00		3144	—	100,00

Die Entstehung dieser Verbindung lässt sich nicht gut erklären; vergleicht man sie mit dem Nitronaphthalise, so bemerkt man, dass dieses 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff verloren und die Säure nur 1 At. Sauerstoff abgegeben hätte.

Nitronaphthalesinsäure. — Bringt man Nitronaphthalese in eine kalte, weingeistige Kalilösung, so färbt sich die Flüssigkeit orangeroth, aber die Zersetzung geht nicht weiter. Erhitzt man zum Sieden, so wird die Flüssigkeit schnell braun, es entwickelt sich etwas Ammoniak und nach $\frac{1}{4}$ Stunde ist die Zersetzung vollendet. Man verdünnt mit Wasser und filtrirt, um eine kleine Menge brauner Materie oder unzersetztes Nitronaphthalese abzuscheiden. Die wässrige Auflösung wird in der Siedhitze mit Salpetersäure neutralisirt; es entsteht sogleich ein braunschwarzer, sehr voluminöser Niederschlag von Nitronaphthalesinsäure. Sie wird auf einem Filter anhaltend mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet und mit etwas Aether behandelt, der ein wenig braune Materie entzieht.

Die getrocknete Säure ist braunschwarz, geschmacklos, unlöslich in Alkohol und Aether. Mit Alkalien bildet sie braune, lösliche und unkrystallisirbare Salze. Auf einem Platinblech erhitzt, zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen und hinterlässt einen voluminösen Rückstand von schwer verbrennlicher Kohle. Die Salze verglimmen beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen. Von siedender Salpetersäure wird sie ziemlich leicht angegriffen; es bildet sich eine hellbraune Materie, die sich in viel Salpetersäure ganz auflöst. Beim Verdünnen mit Wasser erhält man einen gelben, flockigen Niederschlag, welcher verpufft, sich in Alkohol löst und mit Kali und Ammoniak Salze bildet, die sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen unter

Feuererscheinung zersetzen. Die saure Mutterlauge liefert beim Verdampfen eine andere krystallisirte Säure. Die Säure besteht aus:

C	62,2	16	1222	—	62,8
H	3,2	9	56	—	2,8
O	21,5	4	400	—	20,8
N	13,1	3	265	—	13,6
	100,0		1943	—	100,0

Die obige Analyse reicht nicht hin zur Erklärung der Bildung dieser Verbindung.

(Schluss folgt.)

Beiträge zur Kenntniss der Magnesiasalze, von Wittstein.

Wird eine Auflösung von doppeltkohlensaurer Magnesia gekocht, so entsteht bekanntlich ein Niederschlag, der aber, selbst während des Kochens, durch eine grosse Menge schwefelsaurer Magnesia sich wieder auflöst; war daher die doppeltkohlensaure Magnesia zuvor mit diesem Salze versetzt, so entsteht beim Kochen entweder kein Niederschlag, oder die etwa gebildete Trübung verschwindet durch schwefelsaure Magnesia wieder, und erscheint dann nicht wieder. Die Lauge braust jetzt schwach mit Säuren; zur Trockne verdunstet löst sich das Salz bis auf einen sehr geringen Rückstand in Wasser auf, zeigt nach dem Filtriren durch Zusatz von Säure keine Entbindung von Kohlensäure mehr, reagirt aber noch stark alkalisch. Ebenso das geglühte Salz, nur mit dem Unterschiede, dass dieses beim Auflösen in Wasser einen etwas bedeutenden Rückstand hinterlässt. Die Abwesenheit der Kohlensäure in der filtrirten Lösung des eingetrockneten oder geglühten Salzes beweist, dass die schwefelsaure Magnesia sich mit einer gewissen Menge reiner Magnesia vereinigt und dadurch alkalische Reaction angenommen hat. Jedoch verdient diese Verbindung kaum den Namen einer „basischen," und man würde sich irren, wenn man mit diesem Worte „basisch" den Sinn eines stöchiometrischen Verhältnisses verknüpfen wollte; zwar reagirt das Salz stärker alkalisch als eine Auflösung reiner Magnesia in Wasser, allein schon wenige Tropfen Säure reichen hin, mehrere Drachmen desselben vollständig zu sättigen, uud es ist somit nur anzunehmen, dass die Auflöslichkeit der reinen Magnesia in Wasser durch die Gegenwart der schwefelsauren Magnesia vermehrt wird.

Wird zu einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia (1 Th. in 3 Th. Wasser) eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali (1 Th. in 9 Th. Wasser) getröpfelt, so verschwindet der anfangs entstandene Niederschlag

beim Umschütteln vollständig wieder, und erst ein grösserer Zusatz von kohlensaurem Kali erzeugt einen permanenten Niederschlag, der sich aber in viel schwefelsaurer Magnesia wiederum auflöst.

Kohlensaures Natron verhält sich eben so, man bedarf aber weit mehr kohlensaures Natron als kohlensaures Kali, um einen permanenten Niederschlag zu erzeugen, weil nicht allein die schwefelsaure Magnesia, sondern auch das kohlensaure Natron auflösend auf den Niederschlag einwirken.

Kohlensaures Lithion stimmt mit dem kohlensauren Natron überein.

Alle diese Auflösungen können sich, gleich der aus doppeltkohlensaurer und schwefelsaurer Magnesia bestehenden, beim Kochen trüben, die Trübung verschwindet aber ebenfalls durch einen neuen Zusatz von schwefelsaurer Magnesia vollständig wieder; auch stimmen sie im übrigen Verhalten mit jener überein.

Kohlensaures Ammoniak giebt bekanntlich in schwefelsaurer Magnesia keine Trübung; erst nach mehrstündigem Stehen an der Luft scheiden sich weisse Flocken ab. Beim Erhitzen trübt sich das Gemisch sogleich, wird jedoch durch Zusatz von schwefelsaurer Magnesia wieder klar, aber selbst ein fortgesetztes Kochen allein macht die Trübung verschwinden — alles aus leicht einzusehenden Gründen.

Aus diesen Beobachtungen geht, zur Vermeidung allen Verlustes, die praktische Nothwendigkeit bei der Darstellung der *Magnesia alba* hervor, die mit kohlensaurem Kali versetzte Auflösung der schwefelsauren Magnesia nicht blos zu kochen, sondern auch das kohlensaure Kali im Ueberschuss anzuwenden. (*B. R. XXIV. p.* 40—43.)

Ueber das Lilacin, von Meillet.

Lilacin nennt der Verf. einen von ihm aus den Blättern und grünen Samenkapseln der *Syringa vulgaris* dargestellten, wohl mit dem von Bernays beschriebenen Syringin identischen Körper. Er stellte dasselbe auf folgende Weise dar:

Man zerstösst die Blätter, oder noch besser die an Lilacin reicheren grünen Samenkapseln, kocht sie zweimal mit Wasser aus, dampft die Decocte zur Hälfte ein, fügt basisch essigs. Blei zu, concentrirt weiter bis zu dünner Syrupsconsistenz, versetzt mit einem Ueberschusre von calcinirter Magnesia, bringt Alles zur Trockne, pulverisirt den Rückstand (was durch Zusatz von etwas kohlens. Magnesia erleichtert wird), digerirt das Pulver einigemal mit Wasser von 30—40° C und behandelt das jetzt ungelöste mit kochendem

Alkohol von 40°. Die alkoholische Lösung wird mit Thierkohle entfärbt, filtrirt, zur Hälfte verdunstet und hingestellt; beim Erkalten krystallisirt das Lilacin. — Das bas. essigs. Blei hat die Entfernung eines dem Lilacin hartnäckig anhängenden Harzes zum Zwecke, die Behandlung der Masse mit lauem W. soll aber die gebildete essigs. Magnesia und den Mannit entfernen, welcher sich nach des Verf. Beobachtungen ziemlich reichlich in den grünen Früchten der Syringa findet. Der Verf. glaubt, dass das Lilacin, obgleich kein Alkaloid, in der Pflanze mit Aepfelsäure verbunden sei.

Das Lilacin bildet kleine leichte Nadelbüschelchen oder bei freiwilliger Verdunstung einer kalt bereiteten Lösung lange, vierseitige, zweiflächig zugespitzte Prismen. Es schmeckt rein bitter, den Chininsalzen ähnlich, aber weniger intensiv, in Wasser und den meisten Säuren löst es sich nicht; in Essigs. löst es sich, krystallisirt aber unverändert wieder heraus.

Das Lilacin ist nicht in allen Syringen in gleicher Menge enthalten; einige Arten *(certaines espèces de lilas)* lieferten keine Spur davon. In therapeutischer Beziehung wurde die Substanz noch nicht geprüft. *(Journ. de Pharm.* 1842. *p.* 25—27.*)*

Kleinere Mittheilungen.

Verhalten des Moschus zu *Syrupus emulsivus.* Dr. Haenle beobachtete, dass bei Bereitung einer aus 6 Gr. Moschus, 3 *Unc. aq. cerasorum* und 6 *Drachm. Syrupus emulsivus* zusammenzusetzenden Mixtur das Gemisch des mit Zucker abgeriebnen Moschus mit dem Kirschwasser noch stark nach Moschus roch, diesen Geruch aber nach Zusatz des Mandelsyrups auf der Stelle dergestalt einbüsste, dass nur noch der Bittermandelgeruch zu bemerken war. *(B. R. XXIV. p.* 123—125.*)*

Bemerkungen über Solanin und dessen Salze. Heumann hat auch aus den grünen Früchten der Kartoffeln Solanin dargestellt, nur war es durch hartnäckig anhängenden Harzgehalt grünlich gefärbt. — Dampft man eine neutrale Lösung von essigs. Solanin bis auf einen gewissen Punkt ab, so gerinnt plötzlich die ganze Flüss. flockig, hellt sich aber beim Erkalten wieder auf und giebt dann bei weiterem Abdampfen eine amorphe gummiartige Masse. — Oxals. Solanin erhielt der Verf. nicht in Krystallen, sondern ebenfalls als amorphe Masse. Beide Salze waren aus rein weissem Kartoffelkeim-Solanin dargestellt. *(B. R. XXIV. p.* 125—127.)

Tinct. Rhei vinosa. Nach Fleischmann erlangt diese Tinctur, wenn sie trübe und gelblich geworden ist, ihre klare braune Farbe wieder, wenn man sie einige Zeit auf einen mässig warmen Ofen stellt. *(B. R. XXIV. p.* 127—128.*)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

2. April 1842. №. 14.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber neue stickstoffhaltige Verbindungen der Naphthalinreihe, über Phthalinsäure und Nitronaphthalinsäure, von Laurent.

(Schluss.)

Es bilden sich wahrscheinlich noch andere Verbindungen. Die filtrirte Auflösung, aus der sich diese Säure abgeschieden hatte, gab mit essigsaurem Bleioxyd einen braungelben Niederschlag, der aber zu der Quantität der Nitronaphthalesinsäure in keinem Verhältniss stand.

Nitronaphthaleisinsäure. — Das Nitronaphthaleis wird von einer weingeistigen Kalilösung ziemlich leicht angegriffen. Die Flüssigkeit wird orangeroth, dann braun; mit einer Säure neutralisirt, liefert sie einen braunen voluminösen Niederschlag von Nitronaphthalesinsäure; sie ist der vorhergehenden ähnlich, bildet, wie diese, braune nicht krystallisirbare Salze, die sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen entzünden.

Eine Analyse dieser Säure gab kein genügendes Resultat; man erhielt 51,5 C, 2,6 H, 14,4 N.

Diese Zusammensetzung ist wenig von der des Nitronaphthaleise verschieden; da sich aber, unter Entwickelung von Ammoniak, kohlensaures Kali gebildet hat, so kann die Nitronaphthaleinsäure nicht der Naphthalinreihe angehören. Die Formel $C_{13}\ H_8\ O_6\ N_3$ nähert sich der Analyse.

Nitronaphthalisinsäure. — Giesst man eine weingeistige Kalilösung auf Nitronaphthalise, so entsteht augenblicklich eine rothe Farbe, die aber in der Siedhitze schnell braun wird, unter Entwickelung von Ammoniak. Neutralisirt man die Flüssigkeit mit einer Säure, so erhält man ei-

nen braunen, voluminösen Niederschlag von Nitronaphthalisinsäure. Diese Verbindung ist den beiden vorhergehenden ähnlich, in verschlossenen Gefässen erhitzt, zersetzt sie sich unter Feuererscheinung; ihre Salze sind braun und nicht krystallisirbar. Sie enthält mehr Kohlenstoff als das Nitronaphthalis.

Braune Säure aus Nitronaphthal. — Man erhält diese Säure durch Kochen von Nitronaphthal mit einer weingeistigen Kalilösung und Neutralisiren der Flüssigkeit durch eine Säure. Der entstehende braune Niederschlag gleicht dem vorhergehenden. Salpetersäure zersetzt ihn in der Siedhitze unter Bildung von analogen Produkten, wie man sie mit Nitronaphthalesinsäure erhält. Die Analyse der Säure weicht wenig von der des Nitronaphthals ab; sie enthält indessen etwas mehr Kohlenstoff.

Untersuchung der Mutterlauge, woraus sich das Nitronaphthales, Nitronaphthalis u. s. w. abgesetzt haben. — Versetzt man die salpetersaure Auflösung, welche das Nitronaphthales enthielt, mit Wasser, so fällt noch eine gewisse Quantität des letztern nieder; beim Verdampfen der Auflösung bis zur Syrupsconsistenz, Wiederaufnehmen in Wasser, Filtriren und nochmaligem Verdampfen erhält man Krystalle einer neuen Säure, welche L. Nitrophthalinsäure nennt. Die Mutterlauge, aus der sich diese Krystalle absetzten, gesteht beim Neutralisiren mit Ammoniak zu einer krystallinischen Masse. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man daraus Blättchen von nitrophthalinsaurem Ammoniak.

Beim Concentriren der Mutterlauge setzen sich braune Körner eines anderen Salzes ab, die man mittelst einer Pincette davon trennt. Man löst dieses Salz in kochendem Wasser auf, nachdem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat und lässt es krystallisiren; man erhält so nach einigen Tagen Krystalle, welche sechsseitige Tafeln sind; es ist naphthalinsaures Ammoniak, das sich sehr leicht nach einer der Basis parallelen Fläche spalten lässt; bei der Destillation zersetzt es sich und liefert rhomboidale oder rectanguläre, sehr weisse, leichte Blättchen von Naphthalimid.

Giesst man Wasser zu der Säure, woraus das nitronaphthalinsaure Salz sich absetzte, so fällt eine gewisse Quantität dieses letzteren, gemengt mit einer weichen, harzartigen Materie nieder; durch Concentriren der wässrigen Auflösung, um den grössten Theil der Salpetersäure zu verjagen, Auflösen in Wasser, Filtriren und nochmaliges Verdampfen erhält man wieder Krystalle von Nitrophthalinsäure. Die Mutterlauge krystallisirt nicht mehr oder erstarrt ganz zu einer festen, kaum krystallinischen Masse.

Durch Behandlung dieser Materie mit viel Wasser und Neutralisiren mit Baryt erhält man einen Niederschlag, der, mit Schwefelsäure zersetzt,

eine sehr leicht lösliche Säure liefert, welche beim Verdampfen zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Die Auflösung, aus welcher der Barytniederschlag sich abgesetzt hat, gab beim Verdampfen eine gelbliche, krystallinische Kruste. Diese hinterliess bei der Zersetzung mit Schwefelsäure eine neue, leichtlösliche Säure, die beim Verdampfen zu einer Masse gestand; es war vielleicht die nämliche, wie die vorhergehende.

Die Kritik LIEBIG's, die directe Bildung von Naphthalinsäure durch Salpetersäure und die Zusammensetzung der Nitrophthalinsäure haben L. bewogen, seine früheren Versuche zu wiederholen. Er hat gesehen, dass sie richtig waren und dass sie mit den neuen Formeln besser übereinstimmen, als mit den alten.

Da die Naphthalinsäure keine 20 At. Kohlenstoff enthält und folglich nicht mehr der Naphthalinreihe angehören kann, so muss sie nun Phthalinsäure heissen.

0,400 der sublimirten Säure gaben 0,942 Kohlensäure und 0,100 Wasser. 0,600 phthalinsaures Bleioxyd, durch Zersetzung von Bleizucker mit neutralem phthalinsaurem Ammoniak dargestellt, gaben 0,359 Bleioxyd. Das Atomgewicht der Säure ist hiernach 936.

Dies führt zu folgender Formel:

C	65,10	8	611,4	—	65,2
H	2,77	4	25,0	—	2,6
O	32,13	3	300,0	—	32,2
	100,00		936,4	—	100,0

Nach der früheren Formel $C_{10}\ H_4\ O_4$ hätte man 64,2 Kohlenstoff erhalten müssen; die ältere Analyse gab 64,7.

Phthalinsaures Ammoniak. — Dieses Salz enthielt nach der früheren Formel auf 1 At. Säure $\frac{3}{4}$ At. Ammoniak. Die frühere Analyse lässt sich nun durch eine viel einfachere Formel ausdrücken; nämlich:

C	52,1	16	1223	—	52,8
H	4,9	18	112	—	4,8
O	34,0	8	800	—	34,6
N	9,0	2	177	—	7,8
	100,0		2312	—	100,0

Es ist hiernach ein saures Salz $2\ (C_8\ H_4\ O_3) + N_2\ H_8\ O + H_2\ O$.

Phthalimid. — Destillirt man das vorhergehende Salz, so erhält man Wasser und Phthalimid.

Nach dem neuen Atomgewicht der Phthalinsäure erhält man folgende Formel:

C	64,8	8	611,5	—	65,8
H	3,3	5	31,0	—	3,3
O	22,9	2	200,0	—	21,4
N	9,0	1	88,5	—	9,5
	100,0		930,9	—	100,0

Es ist saures phthalinsaures Ammoniak minus Wasser: $C_8 H_4 O_3 + H_3 N + 2 H_2 O = C_8 H_2 O_2, H_3 N + 3 H_2 O$.

Durch Behandlung von Chlorwasserstoff-Chlornaphthales mit kochender Salpetersäure erhielt man, ausser Phthalinsäure, Krystalle von Kleesäure; die Umwandlung von Naphthalin und Chlorwasserstoff-Chlornaphthales (oder Naphthalinchlorür, wie L. später zeigen wird) in Phthalinsäure ist nun leicht zu erklären:

$$C_{20} H_{16} + O_{16} = C_{16} H_8 O_6 + C_4 O_6 + 4 H_2 O.$$

Die Phthalinsäure, welche man erhält, ist wasserhaltig; sie hat die Formel $C_8 H_4 O_3 + H_2 O$; das entstandene Wasser bleibt also ganz mit den Säuren verbunden.

Nitrophthalinsäure. — Die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltene Säure muss zu ihrer völligen Reinigung 1—2mal aus Alkohol krystallisirt werden. Sie setzt sich daraus, beim freiwilligen Verdunsten, in schönen, schwach gelblichen Krystallen ab; es sind rhomboidale, gewöhnlich aber sechsseitige, von einem schiefen Prisma abgeleitete Tafeln. Sie ist ziemlich löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem. Alkohol und Aether lösen sie leicht. Beim Erhitzen schmilzt sie zuerst und bläht sich dann, unter Abgabe von Wasser, beträchtlich auf; ein Theil destillirt unverändert über, bald färbt sich aber die Säure braun, entwickelt salpetrige Dämpfe und zersetzt sich endlich plötzlich, mit Rücklassung von viel kohliger Materie, die bei raschem Erhitzen in verschlossenen Gefässen verpuffen kann.

Die Säure gab bei der Analyse:

C	45,80	45,62	45,62	16	1223,0	45,95
H	2,66	2,59	2,51	10	62,5	2,35
N	6,70	6,70	6,70	2	177,0	6,65
O	44,84	45,09	45,07	12	1200,0	45,03
	100,00	100,00	100,00		2662,5	100,00

Wasserfreie Nitrophthalinsäure. — Erhitzt man Nitrophthalinsäure sehr langsam in einer Röhre, so sublimiren weisse, zolllange Nadeln, ähnlich der sublimirten Phthalinsäure. Die Säure wird bei dieser Operation wasserfrei. Sie verliert ihren Wassergehalt ebenfalls, wenn man sie einige Augenblicke im Schmelzen erhält. Die wasserfreie Säure besteht aus:

C	49,77	49,91	16	1223,0	50,18
H	1,81	1,72	6	37,5	1,55
N	7,59	7,59	2	177,0	7,26
O	40,83	40,78	10	1000,0	41,01
	100,00	100,00		2437,5	100,00

Nitrophthalinsaures Silberoxyd. — Man erhält dieses Salz durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit einer neutralen Auflösung von nitrophthalinsaurem Ammoniak. Der weisse Niederschlag zersetzt sich plötzlich beim Erhitzen unter Lichterscheinung. Man muss das Salz bei der Analyse in sehr kleinen Portionen und sehr langsam in einer Platinschale erhitzen; es schmiltzt und zersetzt sich alsdann ohne Explosion. Es enthält 50,0 p. c. = 2 At. Silber.

Nitrophthalinsaures Ammoniak. — Das neutrale Salz erhält man nur sehr schwierig; concentrirt man, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, eine Auflösung von Nitrophthalinsäure in Ammoniak, so setzen sich vorzugsweise glänzende Blättchen eines sauren Salzes ab, welche bisweilen dichtere und weniger grosse Krystalle von neutralem Salz beigemengt enthalten. Das neutrale Salz krystallisirt in schiefen Prismen mit rhombischer Basis, deren stumpfe Winkel gewöhnlich abgeschnitten sind. Bei der Analyse gab es:

C	39,33	16	1223	—	39,5
H	4,73	22	137	—	4,4
N	17,70	6	537	—	17,3
O	38,24	12	1200	—	38,8
	100,00		3097	—	100,0

Es ist neutrales, wasserfreies Salz, $C_{16}\ H_6\ N_2\ O_{10} + 2\ N_2\ H_8\ O$.

Das nitrophthalinsaure Ammoniak wird durch Chlorbaryum, selbst in sehr verdünnter, kochender Lösung weiss gefällt; die Niederschläge durch Chlorstrontium und Chlorcalcium sind etwas auflöslicher. Es werden ferner salpetersaures Quecksilberoxydul, Bleioxyd und Silberoxyd weiss gefällt.

Naphthalinchlorür (Chlorwasserstoff-Chlornaphthales) und Naphthalin bilden Phthalinsäure; mit der ersteren Verbindung erhält man gleichzeitig Kleesäure, und mit der zweiten Nitrophthalinsäure und eine dritte, leichtlösliche Säure, die beim Concentriren zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Abgesehen von letzterer, lässt sich die Bildung dieser Säuren leicht erklären. Das Naphthalin oder sein Chlorid verwandelt sich zuerst in Phthalinsäure und Kleesäure. Die Phthalinsäure selbst scheint in Nitrophthalinsäure überzugehen, indem sie $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasserstoff gegen $\frac{1}{2}$ Aeq. Untersalpetersäure austauscht.

Dann gehörten diese Säuren derselben Reihe an; sie würden dieselbe

Sättigungscapacität haben; die letztere enthielte aber halbe Aequivalente von Wasserstoff und Untersalpetersäure. Verdoppelt man die Formel der stickstoffhaltigen Säure, so müsste man auch die der anderen doppelt nehmen, da sich beide in vieler Hinsicht nahe stehen. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLI. pag.* 98—114.*)*

Ueber die Darstellung der Kleesäure, von Schlesinger.

Nach der Vorschrift von Berzelius erhält man 18,75, nach der von Mitscherlich 25 p. c. krystallisirte Kleesäure; die nach Geiger erfordert die meiste Aufmerksamkeit und braucht viel Zeit, ohne sonst eine grössere Ausbeute oder besseres Produkt zu liefern. Die nach einer dieser Angaben bereitete Kleesäure auf weisses Druckpapier zum Trocknen gebracht, giebt nur sehr langsam ihre mechanisch anhängende Feuchtigkeit ab, und ist dies auch geschehen, so wird sie bei einer Temperatur von + 50° R. schon gelb oder braun gefärbt, und giebt fatescirt kein weisses Pulver. Selbst wiederholtes Umkrystallisiren giebt nicht immer leicht trocknende und ungefärbt bleibende fatescirte Kleesäure. Die Ursache dieser so leichten Zersetzbarkeit der Kleesäure liegt einzig in der geringen Menge von Salpetersäure, die man bei Erzeugung dieses Körpers anwendet. Behandelt man den Zucker, Stärke etc. sogleich mit einer grössern Menge, und besonders concentrirter Salpetersäure, als die obigen Vorschriften angeben, so erhält man nicht nur bedeutend mehr an krystallisirter Kleesäure, sondern sie trocknet und verwittert auch schnell, ohne sich zu färben. Hat man daher Kleesäure nach den oben erwähnten Vorschriften bereitet, so braucht man die übrige Lauge nur noch mit Salpetersäure von 1,38 sp. Gew. zu kochen, so lange noch salpetrige Säure sich entwickelt, dann krystallisiren zu lassen, so wird man bei jedesmaliger Wiederholung dieser Operation schön krystallisirte Kleesäure erhalten, ja selbst der letzte Tropfen Mutterlauge wird zu Krystallen erstarren. Bei dieser Behandlung hat man nur Rücksicht zu nehmen, dass in der kochenden Lauge immer Salpetersäure genug vorhanden sei, was leicht daran zu erkennen ist, dass die Flüssigkeit wasserhell oder blassgelb bleibe, und sich salpetrigsaure Dämpfe entwickeln; ist zu wenig Salpetersäure in der Mischung, so färbt sie sich dunkel gelb, dann braun, endlich schwarz. Sämmtliche auf diese Art gewonnene Krystalle müssen noch feucht mit Zusatz von etwas Salpetersäure in ihrem doppelten Gewichte dest. Wasser kochend gelöst, heiss filtrirt und der Ruhe überlassen werden, wo sich nach einigen Stunden das ganze Gefäss mit Kleesäure gefüllt haben wird. Die von den Krystallen abgegossene Lauge wird concentrirt, und abermals der

Ruhe überlassen. Die so erhaltene krystallisirte Kleesäure wird auf einem Glastrichter zum Abtropfen aller Flüssigkeit gebracht, zuletzt mit einigen Tropfen kalten dest. Wassers noch gewaschen, und sodann auf weissem Druckpapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, wo sie nur noch mit Salpetersäure verunreinigt bleibt.

Der Verf. machte nun nachstehende Versuche, wo ein Gewichtstheil Zucker mit 2, 4, 6, 8, 10 und 12 Gewichtstheilen Salpetersäure von 1,38 sp. Gew. in leicht mit Glasplatten bedeckten Bechergläsern über einer kleinen Weingeistlampe kochend behandelt, jede Flüssigkeit auf gleiches Volum eingedampft, und über Nacht einer Temperatur von — 4° ausgesetzt wurde. Zu jedem dieser Versuche wurden 3,042 Grammen trocknen Zuckers verwendet, und die erkalteten Massen verhielten sich folgendermaassen:

a) 1 Zucker mit 2 Salpetersäure: gab eine syrupdicke farblose Masse ohne Krystalle; bei geringer Erwärmung wurde sie gelb, dann braun, endlich schwarz.

b) 1 Zucker mit 4 Säure: die Masse war auch farblos und syrupartig, doch mit Krystallen von Kleesäure gemengt; erwärmt wurde sie gleichfalls gelb, braun und schwarz.

c) 1 Zucker und 6 Säure: es erschien die ganze Masse farblos krystallinisch, doch bildete sich bei Berührung derselben mit einem Glasstabe ein zäher, dicker Krystallklumpen, der nicht trocknete, und beim Erwärmen ebenfalls gelb, dann braun wurde.

d) 1 Zucker mit 8 Salpetersäure: gab schöne blättrige Krystalle. Auf weisses Druckpapier gebracht, trockneten sie, aber etwas langsam, und klebten aneinander, was noch eine fremde Beimengung vermuthen liess. Lufttrocken gewogen gaben sie 1,872 Grammen oder 62 p. c. Bei + 100° fatesciren diese Krystalle und färben sich etwas gelblich, wo sie dann 1,242 Grammen wiegen.

e) 1 Zucker mit 10 Säure: gab ebenfalls farblose Krystalle ohne Lauge, welche 1,562 Grammen wiegen = 52,07 p. c. schneller als die vorhergehenden fatesciren, und dann 1,117 Grammen wiegen.

f) 1 Zucker mit 12 Säure: gab 1,357 Grammen sehr schöner, stark glänzender grossblättriger Krystalle, welche sehr schnell auf Papier trocknen, binnen einer Stunde bei 100° vollkommen ihre 2 Atome Wasser abgeben, ganz die Gestalt der Krystalle beibehalten, nur weiss und matt werden, und dann 0,959 Grammen wiegen.

Diese 3 letzten Versuche wiederholte man mit etwas grösseren Zukkermengen.

29,69 Grammen trocknen Zuckers in Stücken wurden mit 237,5 Grammen Salpetersäure bei + 3° überschüttet. Nach einigen Minuten zeigte sich

die Flüssigkeit rings um den Zucker blassröthlich gefärbt; bis 12° erwärmt wurde die Farbe blassgelb. Bei 35° war der Zucker verflüssigt, gelb; die darüber stehende Salpetersäure wasserhell. Bei 45° war die ganze Flüssigkeit gelb, und nun begann langsam eine schwache Entwicklung von salpetriger Säure. Bei 55° wurde die Flüssigkeit grünlichgelb; bei 60° olivengrün; bei 65° erschien sie kaum durchsichtig, bei 70° ganz undurchsichtig, und hier war der Punkt der heftigsten Einwirkung. Bei 78° liess die Heftigkeit nach, die Flüssigkeit wurde am Boden des Glases wieder gelblichgrün, bei 80° ganz durchsichtig und licht; bei 89° ging die Entwicklung von salpetriger Säure ruhig in kleinen Bläschen vor sich. Von 70° anfangend erhob sich die Temperatur durch die beim Zersetzungsprocesse frei werdende Wärme von selbst bis auf 90°, ohne Hülfe der Weingeistflamme. Als diese hierauf wieder in Anwendung kam, so kochte die Flüssigkeit gleichförmig fort, die grünlichgelbe Farbe ging in eine dunkelgelbe, bei 92 bis 96° in eine goldgelbe Farbe über, und dann sank das Thermometer wieder bis auf 85°, wo eine schwache Einwirkung noch lange fortdauerte.

57 Grammen Zuckers wurden mit 570 Grammen Salpetersäure übergossen und sogleich erwärmt; zuerst färbte sich die nächste Schicht um den Zucker, dann die ganze Masse gelb, später dunkelgrün. Bei der lebhaftesten Einwirkung wurde die ganze Flüssigkeit schwarzgrün undurchsichtig, und die salpetrige Säure entwich in sehr dunklen Strömen. Nicht lange währte diese heftige Wirkung, die Flüssigkeit wurde wieder olivengrün, dunkel, endlich lichtgelb.

26,85 Grammen Zuckers und 322,2 Grammen Salpetersäure bei + 5° der Ruhe überlassen, tritt schwache Reaction ein, es sammeln sich über der Flüssigkeit salpetrigsaure Dämpfe, bald nimmt die Flüssigkeit eine schöne dunkelgrüne, durchsichtige Farbe an und erwärmt beginnt sehr schnell eine heftige Einwirkung. So tumultuarisch aber auch die Reaction geschieht, so ist dessenungeachtet kein Uebersteigen der Flüssigkeit zu befürchten, und man kann ohne Gefahr in einem bis zu $\frac{4}{5}$ gefüllten Glase arbeiten.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich als das beste Verhältniss zur Darstellung der Kleesäure auf 1 Theil Zucker, welcher bei 100° getrocknet wurde, 8,25 Salpetersäure von 1,38 sp. Gewicht. Die gekochte Mischung lässt man bis auf den 6ten Theil eindampfen und krystallisiren. Die ganze Operation ist in 1—2 Stunden beendigt; wenn in einem Becherglase gearbeitet wird, braucht man kein zweites Gefäss, und erhält als grösstmögliche Ausbeute zwischen 58 und 60 p. c. des angewendeten Zuckers an lufttrockner, schön krystallisirter Kleesäure.

Doch die grosse Menge von Salpetersäure macht das Präparat kostspie-

lig *, und man kann sich dasselbe auf grösserem Umwege, und zwar auch chemisch rein verschaffen, wenn man die Kleesäure aus kleesaurem Bleioxyde nach BERZELIUS bereitet, nur muss man dann nie unterlassen, dieselbe zu sublimiren. Das Sublimiren der Kleesäure erfordert Aufmerksamkeit, kann nur ohne Verlust in einem Oel- oder Luftbade und zwar bei genau beobachteter Temperatur geschehen, und die zu sublimirende Säure muss früher ihre 2 Atome Wasser vollkommen abgegeben haben. Die aus kleesaurem Bleioxyd bereitete kalihaltige, so wie eine nicht vollkommen fatescirte Kleesäure beginnt bei 130° C. den ersten krystallinischen Anflug, und bei 150° legt sie sich in schönen Nadeln an; bei 157° erscheinen schon Kohlensäure und Kohlenoxydgas als Zersetzungsprodukte. Nach Beendigung der Sublimation bleibt ein kalihaltiger Rückstand. Die aus Zucker bereitete und vollkommen fatescirte Säure zeigt den ersten Anflug bei 135°, und kann bis 163° ohne Zersetzung erhitzt und sublimirt werden. Bei 170° entweichen langsam die Zersetzungsprodukte. Bei 216° fängt sie an zu kochen. Bei 222° entweicht auf einmal das in der fatescirten Kleesäure noch gebundene 1 Atom Wasser, das die ganze Röhre beschlägt, und an der sich bis 227° nun wieder schöne grosse Nadeln anlegen, welche erst bei 232° schmelzen und zersetzt werden.

Die reine Kleesäure wird nicht, wie man geglaubt, durch Salpetersäure zersetzt, denn als man 0,4 Gramm. fatescirter Säure mit 10,0 Grammen Salpetersäure von 1,38 sp. Gew. kochte und eindampfte, krystallisirte die Kleesäure farblos, und sublimirte unverändert und ohne Gewichtsverlust. *(B. R. XXIV. pag. 24—33.)*

Ueber einige broms. Salze und Verbindungen von Brommetallen mit Ammoniak, von RAMMELSBERG.

Folgende Angaben schliessen sich unmittelbar an die S. 225 des vorigen Jahrgangs mitgetheilte Abhandlung an.

Bromsaures Lithion und bromsaure Thonerde sind sehr zerfliessliche Salze, von denen jedoch das erste über Schwefelsäure krystallisirt.

Bromsaures Ceroxydul und bromsaures Lanthanoxyd unterscheiden sich im äussern Ansehen wesentlich, wiewohl sich die Form ih-

* Wenn nämlich die salpetrige Säure nicht benutzt werden kann. Weit vortheilhafter fällt die Berechnung aus, wenn man, wie es in einigen Schwefelsäure-Fabriken geschieht, die Oxydation des Zuckers mittelst Salpetersäure mit der Schwefelsäure-Fabrikation verbindet. Daher bezieht man in England die Oxalsäure sehr billig aus Schwefelsäure-Fabriken.

rer Krystalle nicht näher bestimmen liess. Das Lanthansalz ist ziemlich stark amethystroth gefärbt. Beide enthalten 6 At. Wasser, und während das Ceriumsalz sich in der Hitze ziemlich ruhig zersetzt und Ceroxyd hinterlässt, geschieht dies beim Lanthansalze mit einiger Heftigkeit, wobei ein höchst voluminöses weisses Pulver, ein Gemenge von Lanthanoxyd und Bromid, zurückbleibt. Bei dieser Gelegenheit fand man durch eine Analyse des schwefelsauren Lanthanoxyds das Atomgewicht des Metalles = 554,88, unter der Voraussetzung nämlich, dass sein Oxyd 1 At. Sauerstoff enthält.

Das bei der schon früher beschriebenen freiwilligen Zersetzung des bromsauren Manganoxyduls sich abscheidende schwarze Oxyd ist ein Hydrat des Superoxyds, worin das letztere 6mal so viel Sauerstoff enthält als das Wasser. Das von BERTHIER beschriebene Hydrat besteht aus 4 At. Superoxyd und 1 At. Wasser.

Bromsaures Eisenoxydul existirt nur einen Augenblick; es zerlegt sich analog dem Mangansalze, wobei ein basisches Eisenoxydsalz entsteht.

Bromsaures Eisenoxyd ist im neutralen Zustande unkrystallisirbar. Dampft man es längere Zeit im Wasserbade ab, so bleibt beim Uebergiessen mit Wasser ein basisches Salz ungelöst, worin sich die Sauerstoffmengen von Säure, Basis und Wasser = 1:3:6 verhalten.

Bromsaures Nickeloxyd und bromsaures Kobaltoxydul sind isomorph unter sich, so wie mit dem Talkerde- und Zinksalze, und krystallisiren in regulären Octaëdern mit 6 At. Wasser. Beim Erhitzen hinterlassen sie reine Oxyde. Bromsaures Nickeloxyd-Ammoniak ist ein blaugrünes krystallinisches Pulver, welches aus 1 At. des wasserfreien Salzes und 1 Doppelatom Ammoniak besteht und vom Wasser zersetzt wird. Bromsaures Kobaltoxydul löst sich in Ammoniak mit rother Farbe auf, allein diese Auflösung wird an der Luft schnell dunkelbraun und liefert nach dem Verdampfen über Schwefelsäure ein fast schwarzes zerfliessliches Salz, dessen Reactionen zeigen, dass es eine Verbindung von Ammoniak mit bromsaurem Kobaltoxyd ist, wiewohl es sich von beigemengtem bromsaurem Ammoniak nicht gut trennen lässt.

Bromsaures Cadmiumoxyd schiesst in gut ausgebildeten Krystallen an, welche 1 At. Wasser enthalten und beim Erhitzen ein Gemenge von Oxyd und Bromid hinterlassen. Es verbindet sich mit Ammoniak zu einem weissen krystallinischen Pulver, worin 2 At. des Salzes mit 3 Doppelat. Ammoniak verbunden sind.

Digerirt man Wismuthoxydhydrat mit einem Ueberschusse von Bromsäure, so verwandelt es sich dessenungeachtet in ein basisches Salz,

welches sich bei der Analyse als bestehend aus 1 At. zweidrittel-bromsaurem Wismuthoxy und 6 At. Wismuthoxydhydrat erwies.

Bromsaures Uranoxyd bildet eine gelbe, nicht krystallisirende Auflösung, welche schon im Wasserbade Brom und Sauerstoffgas entwickelt und zu einem auflöslichen basischen Salze erstarrt, welches sich als eine Verbinbindung von gleichviel Atomen von neutralem und zweidrittel-bromsaurem Uranoxyd betrachten lässt.

Ein basisches bromsaures Kupferoxyd erhält man durch partielle Zersetzung des schon früher beschriebenen neutralen Salzes mit Ammoniak. Es ist als eine Verbindung des letztern mit 5 At. Kupferoxydhydrat anzusehen.

Bromsaures Quecksilberoxydul bildet einen weissen Niederschlag und detonirt schwach beim Erhitzen. Durch Kochen mit Wasser verwandelt es sich in ein gelbes krystallinisches Pulver, welches ein basisches Salz mit 2 At. Basis ist, am Lichte grau wird, und dem durch eine geringe Menge Salpetersäure die Hälfte der Basis wieder entzogen werden kann. Bei der Darstellung dieses Salzes löst die frei gewordene Bromsäure eine gewisse Menge des neutralen auf, welches man auf diese Weise beim Verdunsten in glänzenden blätterigen Krystallen erhält.

Bromsaures Quecksilberoxyd krystallisirt mit 2 At. Wasser und zersetzt sich bei gelindem Erhitzen so, dass Quecksilber zurückbleibt, Quecksilberbromür und Bromid neben Metall sublimiren und Brom und Sauerstoffgas entweichen. Versetzt man seine Auflösung mit Ammoniak, so bildet sich eine Verbindung, welche nicht mit Kali, wohl aber mit Schwefelkalium Ammoniak entwickelt, also, den Ansichten von Kane gemäss, eine Amidverbindung ist. Sie enthält 4 At. Quecksilber gegen 1 Doppelat. Ammoniak, wie dies nach Kane auch in den schwefelsauren und salpetersauren Verbindungen dieser Art der Fall ist. Sie besteht also aus 1 At. bromsaurem Quecksilberoxyd, 1 At. Quecksilberamid und 2 At. Quecksilberoxyd, Selbst kleine Mengen dieses Körpers detoniren beim Erhitzen so heftig, dass auch offene Gefässe dadurch zertrümmert werden.

Bromsaures Platinoxyd existirt nur in der Auflösung und verwandelt sich beim Abdampfen in Platinbromid.

Auch das bromsaure Chromoxyd zersetzt sich unter gleichen Umständen, und während das Brom ebenfalls entweicht, bleibt reine Chromsäure zurück.

Die Aehnlichkeit des Broms mit dem Chlor zeigt sich recht an den Bromüren. Denn nicht nur gleichen die Bromüre in ihren äusseren Eigenschaften den entsprechenden Chlorüren in hohem Grade und enthalten in vielen Fällen dieselbe Atomenzahl von Krystallwasser, sondern die Aehnlichkeit beider Kör-

perclassen erstreckt sich auch auf ihre Verbindungen mit Ammoniak, in sofern sich die Bromüre mit dem letztern fast immer in demselben Verhältnisse verbinden, wie dies bei den Chlorüren (durch die Untersuchungen von H. Rose) hinlänglich bekannt ist, und diese Ammoniakverbindungen zeigen auch in allen Fällen ein ganz ähnliches Verhalten in ihren äusseren, wie in ihren chemischen Eigenschaften.

So krystallisiren Brombaryum und Chlorbaryum mit 2 At. Krystallwasser und sind vollkommen isomorph. Bromstrontium und Chlorstrontium nehmen jedes 6 At. Wasser auf, und wiewohl sich ihre Krystalle nicht gut genauer untersuchen lassen, so besteht wahrscheinlich zwischen ihnen gleichfalls eine Isomorphie. Brommagnesium krystallisirt mit 6 At., Chlormagnesium, den vorhandenen Angaben zufolge, mit 5 At. Wasser. Bromnickel krystallisirt mit 3 At., Bromcadmium mit 4 At. Wasser. Kupferbromid und Quecksilberbromid erhält man wasserfrei in Krystallen.

2 At. Bromstrontium verbinden sich mit einem einfachen At. Ammoniak; 1 At. Bromzink auf nassem Wege mit 1 Doppelat. Ammoniak; Bromcadmium nimmt auf nassem Wege 1 Doppelat., auf trocknem 2 Doppelat. auf; Bromnickel in beiden Fällen 3 Doppelat., genau so viel wie Chlornickel. Bromkobalt absorbirt im wasserfreien Zustande 3 Doppelat. Ammoniak, während Kupferbromid auf nassem Wege 3 At., auf trocknem 5 At. aufnimmt. Quecksilberbromür absorbirt 1 At. Ammoniakgas, d. h. eben so viel als das Chlorür, und Quecksilberchlorid und Bromid nehmen beide gleichfalls dieselbe Menge, 1 At. nämlich, auf.

Brombaryum verbindet sich so wenig wie Chlorbaryum mit Ammoniak, und eben so liessen sich keine Verbindungen des letztern mit Brombleí und Bromsilber hervorbringen, denn obgleich sich das letztgenannte in flüssigem Ammoniak auflöst, so krystallisirt es doch unverbunden heraus.

Auch die basische Verbindung des Quecksilberbromids enthält 3 At. Oxyd, wie die entsprechende des Chlorids. *(Journ. f. prakt. Chem. XXV. pag. 225—229.)*

Ueber das Rhamnin, von Fleury.

Das Rhamnin findet sich im Safte und Marke der Kreuzdornbeeren, aus welchem es sich gleich nach seiner Bereitung, oder nach einer gewissen Zeit abscheidet. Es bildet die dicken Klumpen, die man zuweilen in dem Kreuzdornsyrup bemerkt. Sein äusseres Ansehen ist verschieden: bald sind es leichte Flocken, welche sich leicht trocknen lassen, ohne zusammenzuballen, bald kleine Körner oder blumenkohlartige Massen; nur einmal bemerkte

der Verf. feine, in Bündel vereinigte Nadeln. Seine Farbe ist die blassgelbe, der Geschmack eigenthümlich und wenig hervorstechend, ähnlich dem des Mehlteiges; es ist der geistigen Gährung nicht fähig, löst sich nicht in Aether und kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol, und krystallisirt aus dieser Lösung zu einer Masse, welche allen Weingeist in sich enthält, wie der Mannit. In kaltem Wasser löst es sich nicht oder nur in sehr geringer Menge, und ohne darin aufzuschwellen; in kochendem dagegen quillt es bedeutend auf.

Das Rhamnin löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe; Ammoniak, kohlensaures Kali, sowie kohlensaures Natron lösen es gleichfalls mit schöner gelber Farbe auf; setzt man zu diesen Auflösungen einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so entfärben sie sich sogleich, und das Rhamnin schlägt sich nieder.

Dampft man die Auflösung des Rhamnins in Kalilauge ab, so erhält man eine braune Masse von glänzendem Bruche, welche aus der Luft nur wenig Feuchtigkeit anzieht; eine sehr geringe Menge dieser Masse ist im Stande, einer grossen Quantität Wasser eine schöne gelbe Farbe zu ertheilen. Salpetersäure löst in der Kälte das Rhamnin mit dunkelbrauner Farbe auf; die Auflösung behält beim Verdünnen die Farbe, und das Rhamnin bleibt gelöst. Schwefelsäure und Salzsäure lösen es gleichfalls in der Kälte und nehmen eine schöne safrangelbe Farbe an; allein beim Zusatz von Wasser verschwindet sogleich die Farbe, und das Rhamnin scheidet sich ab.

Verdünnte Schwefelsäure löst es in der Wärme, lässt es aber beim Erkalten wieder fallen. Erhitzt man Salpetersäure mit Rhamnin, so löst es sich mit tiefbrauner Farbe auf; durch fortgesetztes Erhitzen wird die Lösung heller und bleibt zuletzt blassgelb. Beim Abdampfen erhält man eine krystallinische Masse, wovon sich der grösste Theil mit schöner gelber Farbe in Wasser auflöst; der Rückstand besteht aus einem gelben Pulver oder Fäden von starkem und anhaltend bitterm Geschmacke. Raucht man die wässrige Auflösung ziemlich weit ab, und fügt man ihr schnell etwas kaltes Wasser hinzu, so bildet sich eine Menge kleiner gelber Krystalle, und das, was gelöst bleibt, enthält grösstentheils Oxalsäure. Die von der Oxalsäure und der bittern Materie befreiten Krystalle besitzen folgende Eigenschaften: Sie bilden schöne gelbe, sehr kurze, farrnkrautartig gruppirte Nadeln, lösen sich leicht in kaltem Alkohol, und ertheilen ihm eine gelbe Farbe. Kaltes Wasser löst wenig davon auf, heisses weit mehr; diese Auflösung erzeugt weder einen Niederschlag noch eine Veränderung in den Auflösungen des schwefelsauren Eisens, Kalis, Natrons und Kupfers (letztere wird grün durch die Mischung von Gelb und Blau), des Alauns, Bleizuckers, Jodkaliums, Chlorbaryums, salpetersauren Silbers und Quecksilberchlorids. Schwefelsäure und

Salzsäure entfärben die Auflösung augenblicklich, und beim Abdampfen erhält farblose Krystalle, jedoch von derselben Form wie früher. — Ammoniak löst sie leicht und mit safrangelber Farbe auf; die an der Sonne abgerauchte Lösung theilt sich in zwei Theile, der eine krystallisirt in langen goldgelben Nadeln, der andere bildet eine nicht krystallinische orangegelbe Masse.

Aus den Beeren kann man das Rham-nin auf folgende Art darstellen: Die noch etwas grünen Beeren werden ausgepresst, der Rückstand (das Mark) mit Wasser gekocht und colirt. Aus dem Absud setzt sich beim Erkalten eine blumenkohlartig krystallisirte Masse in scheinbar beträchtlicher Menge ab. Das Mark wird noch zwei- bis dreimal ausgekocht, wobei immer noch unreines Rhamnin gewonnen wird. Nach mehrtägiger Ruhe sammelt man aus sämmtlichen Abkochungen das Rhamnin auf Leinwand, und presst es, wobei es bedeutend zusammengeht. Durch Behandlung mit kochendem Alkohol, Filtriren und Erkaltenlassen bekommt man es krystallisirt. Um es zu reinigen, macerirt man es mit kaltem Wasser, und hierauf mehrere Male mit schwachem Weingeist, welcher es in der Kälte nicht merklich angreift. Zuletzt wird es wieder in kochendem starkem Alkohol aufgelöst und krystallisirt. Anwendung von Thierkohle wird die Reinigung beschleunigen.

Während der Gährung des Saftes der Beeren sammelt sich ein Theil Rhamnin auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und kann ebenso, wie oben angegeben, gereinigt werden. Uebrigens ist das Rhamnin des Saftes weit unreiner, und man erhält es daraus in weit geringerer Menge als aus dem Marke. (*Journ. de Pharm.* 1841. *p.* 660—670.)

Kleinere Mittheilungen.

Reaction auf phosphorige Säure. Nach WOEHLER verwandelt sich die phosphorige Säure durch Erwärmung mit schwefliger S. in Phosphorsäure, wobei Schwefelwasserstoff gebildet und Schwefel abgeschieden wird. Man kann auf diese Art leicht die phosphorige S. in der Phosphors. entdecken; ist zugleich arsenige S. vorhanden, so bildet sich dann schon bei der Behandlung mit schwefliger S. Schwefelarsen. — Auch durch die Prüfung mittels des MARSH'schen Apparates lässt sich ein Gehalt der Phosphors. an phosphoriger S. mittels des entwickelten Phosphorwasserstoffgases erkennen. Das Gas brennt dann mit weisslicher leuchtender Flamme und lässt man diese dicht gegen eine Porcellanfläche brennen, so bemerkt man in der ausgebreiteten Flamme einen Ring von grünem Licht, wie wenn Phosphor in Chlorgas oder bei unvollständigem Luftzutritte verbrennt. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIX. p.* 252—253.)

Schweflige Säure zu Bestimmung von Jod und Kupfer. Bekanntlich wird, wenn man eine Flüss., die Jodmetalle enthält, mit einer

Kupferoxydauflösung versetzt, einestheils Kupferjodür gefällt, während andrerseits Jod frei wird. Auch letzteres Jod wird gefällt, wenn man eine Eisenoxydullösung gleichzeitig zusetzt. Dadurch wird aber das Jodkupfer eisenhaltig. Besser ist es daher, nach SARPHATI eine Auflösung von Kupferchlorinin verdünnter Salzs. anzuwenden. Muss man indess Chlor vermeiden, so ist auch dieses Mittel nicht anwendbar. Nach DUFLOS erreicht man nun den Zweck vollständig durch Anwendung einer Auflösung von schwefels. Kupferoxyd in conc. wässriger schwefliger Säure. Alles Jod der aufgelösten Jodmetalle wird dann vollständig als Kupferjodür gefällt. *(Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIS. p.* 254—255.*)*

Officinelles Jodkalium enthält nach WOEHLER meist jods. Kali und kohlens. Kali, besonders das aus Fabriken bezogne. HERZOG hat das Verhalten des nach der *Ph. Bor.* dargestellte angegeben (C. 1838, 353). Aber auch das Salz der *Ph. Hannov.* enthält häufig jods. Kali, da das letztere durch Schwefelwasserstoff nur langsam vollständig reducirt wird. — Die beste Methode ist jedenfalls Darstellung von Eisenjodür und Zersetzung durch kohlens. Kali in der Siedhitze. Schwierig ist dabei nur, den Moment der vollständigen Zersetzung zu treffen, so dass weder Eisenjodür unzersetzt, noch kohlens. Kali im Ueberschuss bleibt, Letzterer Fehler lässt sich leicht durch Zusatz von etwas Jodwasserstoff verbessern. *(Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX. p.* 121—122.*)*

Darstellung von Spiräaöl nach WOEHLER. Man kocht salicinreiche Weidenrinde mit Wasser aus, so dass man möglichst gesättigte Decocte erhält, seiht diese durch, verdampft zu dünner Extractconsistenz, mischt mit saurem chroms. Kali und Schwefels. in dem von ETTLING angegebnen Verhältniss und destillirt, so lange noch Oel mit dem W. übergeht. Das Produkt bindet man an ein Alkali, concentrirt durch Abdampfen und destillirt mit verd. Schwefels. *(Ann. d. Chem. und Pharm. XXXIX. pag.* 121.)

Verhalten des Wolframs zu Chlorgas. Schon Graf SCHAFFGOTSCH kam durch analytische Resultate auf die Annahme, dass in dem Wolframminerale nicht Wolframsäure, sondern Wolframoxyd enthalten sein müsse *(POGG. Ann. LII. p,* 475*)*; dies bestätigte sich durch die Beobachtung von BERINGER, das man durch Erhitzen des Minerals in Chlorgas ein aus Wolframoxychlorid und Eisenchlorid bestehendes Sublimat erhält. — Kohlens. Eisenoxydul giebt beim Glühen in Chlorgas Eisenchlorid und einen Rückstand von Eisenoxyd. Kohlens. Manganoxydul verwandelt sich durch Chlor in ein krystallin. Gemenge von Manganoxyoxydul nnd Manganchlorür. *(WOEHLER in den Lnn. d. Ch. u. Pharm. XXXIX. p.* 253.*)*

Zusammensetzung des Apfelsinenschalenöles, durch Destillation der frischen Schalen mit W. erhalten, ist nach VOELCKEL:

C	88,49	88,26	5	88,46
H	11,81	11,86	8	11,54
	100,30	49,94		100,00

(Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIX. p. 126.*)*

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

9. April 1842. №. 15.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber Harnsedimente, von Fr. Simon. — Ueber einige Verbindungen der Phenylreihe, von Laurent. — Ueber die Pikrinsalpetersäure, von Marchand.

Kl. Mitth. Tannin als Gegengift gegen Strychnin. — *Harrowgate salts.*

Ueber Harnsedimente, von Fr. Simon.

Wir halten es nicht für überflüssig, folgende Uebersicht, die zwar im Einzelnen Vieles schon Bekannte wiederholen muss, unseren Lesern mitzutheilen:

1. *Harnsedimente aus Salzen oder einer schwer löslichen Säure bestehend.*

a) Sedimente, welche nur in sauer reagirendem Harn vorkommen. Die grösste Anzahl von Sedimenten gehört zu dieser Abtheilung, und zwar sind es die aus Harnsäure, harnsaurem Ammoniak und harnsaurem Natron bestehenden.

Alle Sedimente, die man als kritische bezeichnet, ferner das sogenannte *Sedimentum latericium*, oder die rheumatischen Sedimente, die arthritischen Sedimente, oder, um es mit einem Worte auszudrücken: alle Sedimente, die sich in Folge vorhergegangener Gefässaufregung nach kurzer oder längerer Zeit im Harne zeigen (mit Ausnahme gewisser Affectionen des Gehirns, Rückenmarks, der Nieren und der Blase), gehören hierher.

Man erkennt diese Sedimente an folgenden Merkmalen: Sie sind sehr selten weiss, gewöhnlich macht die Färbung alle Nüançen durch, von hell Isabellfarben in Orange bis Nelkenbraun, oder von Blassroth in Zinnoberroth bis Braunroth. Sie sind entweder nur krystallinisch und erscheinen dann dem Auge besonders bei reflectirtem Lichte als glänzende feine Schuppen, glimmerartige Blättchen, oder sie sind nur amorph und bilden dann Ablagerungen, in welchen sich bei zurückgeworfenem Lichte keine glänzende Pünkt-

chen zeigen, oder sie sind gemischt aus krystallinischem und amorphem Sediment, von denen das erstere stets die unterste Schicht ausmacht.

Das Sediment aus Harnsäure ist stets gefärbt, gelb bis zinnoberroth, und in den meisten Fällen krystallinisch, unter dem Mikroskop betrachtet, als gelbe rhombische Tafeln oder Gruppen von lancettförmigen Krystallen erscheinend; viel seltener erscheint das Sediment aus Harnsäure als amorpher Niederschlag oder in Form von opaken, auch gelblich durchscheinenden Kugeln. Auf Zusatz von Säuren verschwindet das Sediment nicht, beim Erhitzen löst sich das in amorpher Form abgeschiedene in der Flüssigkeit, das krystallinische löst sich nicht. Reibt man das auf einem Filtrum gesammelte und mit destillirtem Wasser gewaschene Sediment mit freiem Kali zusammen, so entwickelt sich kein Ammoniak; übergiesst man es mit Salpetersäure und erhitzt es in einer Porcellanschale, so erscheint eine schöne purpurrothe Färbung, die noch intensiver wird, wenn man mit einem Glasstab etwas freies Ammoniak hinzufügt; durch diese purpurrothe Färbung lassen sich noch sehr geringe Mengen Harnsäure mit Leichtigkeit erkennen.

Das Sediment aus harnsaurem Ammoniak ist dasjenige, welches am häufigsten im Harne beobachtet wird. Es erscheint stets als ein amorpher Niederschlag, der äusserst selten weiss, gewöhnlich gelb, orange, gelbbraun, rosenroth, zinnoberroth, rothbraun gefärbt ist *. Die Natur dieses Sedimentes ist sehr leicht daran zu erkennen, dass es nach Hinzufügen von freier Chlorwasserstoffsäure nicht verschwindet, sich aber beim Erhitzen der Flüssigkeit leicht und vollständig auflöst, und beim Erkalten wieder herausfällt. Wenn man das harnsaure Ammoniak mit freiem Kali anreibt, so entwickelt sich der Geruch nach Ammoniak; wenn man auf dem Objectträger Etwas davon mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so findet man, dass sich in kurzer Zeit an der Stelle des amorphen Niederschlags kleine gelbliche Rhomben bilden; wenn man das harnsaure Ammoniak durch Erhitzen löst und der

* Quevenne und nach ihm Alf. Becquerel sind der Ansicht, dass der amorphe Niederschlag im kritischen Harne in den meisten Fällen freie Harnsäure sei. Der Verf. glaubt vielmehr, dass die als amorphes Pulver sich abscheidende Harnsäure nicht ganz gewöhnlich ist. Wenn man das so sehr gewöhnliche amorphe gefärbte Sediment im Harne abfiltrirt und mit freiem Kali anreibt, so beobachtet man stets die Entwicklung von Ammoniak. Fügt man Chlorwasserstoffsäure hinzu, so beobachtet man, dass sich bald die rhombischen Krystallen der freien Harnsäure bilden, indem die stärkere Chlorwasserstoffsäure dem harnsauren Ammoniak die Base entreisst. Sehr schnell geht diese Umwandlung des amorphen harnsauren Ammoniaks in krystallisirte Harnsäure vor sich, wenn man ersteres durch Erhitzen in Wasser löst und der noch heissen Lösung Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, wo dann sehr bald hochgefärbte rhombische Tafeln aus der erkaltenden Flüssigkeit herausfallen.

noch heissen Lösung Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so fällt beim Erkalten krystallisirte Harnsäure heraus, wenn man die Verbindung in einer Porcellanschale mit Salpetersäure erhitzt, so zeigt sich die purpurrothe Färbung, welche die Harnsäure charakterisirt; beim Erhitzen des harnsauren Ammoniaks auf Platinblech verbrennt es ohne Rückstand. In der Art und Weise, wie sich das harnsaure Ammoniak aus dem Harne abscheidet, finden sehr grosse Verschiedenheiten Statt, die für den Arzt wichtig sind. In dem frisch gelassenen noch warmen Harne ist es stets gelöst, erst beim Erkalten sondert es sich ab, und zwar 1. als ein ausserordentlich feiner, lange Zeit suspendirt bleibender Niederschlag *(Urina jumentosa)*, 2. als ein sehr locker aufgeschwemmter, leichter, ein grosses Volumen einnehmender Niederschlag, welcher der Form nach Aehnlichkeit hat mit in Wasser suspendirter kohlensaurer Magnesia, 3. als ein etwas dichterer, aber immer noch leicht mit der Flüssigkeit sich bewegender, dem unbewaffneten Auge wie purulent erscheinender Niederschlag, der ohne mikroskopische und chemische Untersuchung leicht für gefärbten Eiter oder eiterhaltigen Schleim gehalten werden kann, 4. als ein schweres erdiges ziegelmehlartiges Pulver. Es scheint, dass, je bedeutender die freie Säure des Harns, um so intensiver die Färbung des Sediments. Das harnsaure Ammoniak kommt oft mit dem Sedimente aus krystallisirter Harnsäure zugleich vor, es sind dann zwei Schichten zu unterscheiden: die unterste, gewöhnlich röther gefärbte, besteht aus Harnsäure, die obere aus der Ammoniakverbindung. In den arthritischen Sedimenten herrscht die krystallisirte Harnsäure vor, in den rheumatischen das hochgefärbte harnsaure Ammoniak *(Sedimentum latericium)*; einige Mal sah der Verf. in dem weit vorgerückten Stadium der Resolution bei Pneumonie ganz unerwartet ausgezeichnet schöne Sedimente von Harnsäure sich bilden zugleich mit harnsaurem Ammoniak. Die Lösungsfähigkeit des Harns für harnsaures Ammoniak muss sehr verschieden sein; man beobachtet Harn mit Sediment von harnsaurem Ammoniak, welcher durch Hinzufügen von freier Säure entweder gar nicht getrübt wird, oder doch erst nach einiger Zeit ein Sediment von Harnsäure absetzt; dagegen auch Harn, der selbst von den schwachen Säuren (Essigsäure, Weinsteinsäure) ausserordentlich stark weiss gefällt wurde, so dass man im ersten Augenblick auf die Gegenwart einer grossen Menge Kaseïn schliesst, wovon bei genauerer Untersuchung sich keine Spur zeigt, sondern der Harn enthält eine so grosse Menge harnsaures Ammoniak gelöst, dass durch Zusatz von freier Säure sogleich die schwerlösliche Harnsäure gefällt wird.

Das Sediment aus harnsaurem Natron kommt nie allein vor, sondern ist bisweilen dem aus harnsaurem Ammoniak und Harnsäure beigemischt. Wie das harnsaure Ammoniak löst es sich beim Erhitzen auf und

erscheint beim Erkalten wieder, auch in seinem Verhalten gegen Salpetersäure beim Erhitzen gleicht es diesem; unter dem Mikroskop erscheint es gewöhnlich als grosse opake Kugeln *; auf Platinblech erhitzt, hinterlässt es einen anschmelzenden Rückstand, der rothes Lackmuspapier bläut und mit Säuren aufbraust (kohlensaures Natron); beim Anreiben mit freiem Kali entwickelt es kein Ammoniak.

Harnsaure Magnesia und harnsaure Kalkerde mögen wohl nicht selten dem Niederschlage aus harnsaurem Ammoniak, wenn auch nur in geringer Menge, beigemischt sein. Wenn man sich künstlich diese Salze darstellt, so erscheinen sie in ihrem Verhalten mit dem harnsauren Ammoniak ganz übereinstimmend; — mit dem Mikroskope betrachtet, zeigen sie sich als amorphe Niederschläge von ähnlichem Ansehen wie das harnsaure Ammoniak; sie sind auch wie dieses in einer heissen Flüssigkeit viel löslicher, als in einer kalten, daher ihre heisse klare Lösung sich beim Erkalten trübt; aus einer gesättigten Lösung der harnsauren Magnesia sondern sich auch nach einiger Zeit schöne prismatische Krystalle aus. Es versteht sich von selbst, dass diese Salze beim Verbrennen einen Rückstand hinterlassen, der aus kohlensaurer oder freier Magnesia und aus kohlensaurer oder freier Kalkerde besteht.

In dem oft sehr stark sauer reagirenden Harne scrophulöser oder rhachitischer Kinder findet sich bisweilen ein weisses, ziemlich schweres, erdig erscheinendes Sediment, das natürlich keine phosphorsaure Erde enthalten kann, weil diese durch die freie Säure des Harns gelöst erhalten wird, sondern aus oxalsaurem Kalk besteht. Dieses Sediment ist nicht sehr häufig, die Erkennung der Natur desselben ist ohne Schwierigkeit. Man sammelt es auf ein Filtrum und untersucht es auf folgende Weise: Es muss sich ohne Aufbrausen in Salpetersäure auflösen (Unterschied von kohlensaurer Erde); wird die salpetersaure Lösung in einem Porcellanschälchen verdampft, so zeigt sich keine Purpurfarbe, sondern es bleibt ein weisser erdiger Rückstand (Unterschied von harnsauren Verbindungen). Wird das Sediment auf Platinblech geglüht, so wird es vorübergehend schwarz, dann wieder weiss und nun braust es mit Säuren übergossen, da nämlich aus dem oxalsauren Kalk beim Glühen kohlensaurer Kalk wird. Hierin unterscheidet sich der oxalsaure Kalk vom phosphorsauren, der nach dem Glühen mit Säuren nicht braust. Die Gegenwart der Oxalsäure ist hierdurch ausser

* Solche Kugeln erhält man, wenn man sich künstlich durch Sättigen von Harnsäure mit Natron das Salz bereitet, solche Kugeln findet man nicht selten im Harnsediment, aber sie sind nicht immer nothwendiger Weise für harnsaures Natron zu halten; auch die freie Harnsäure erscheint bisweilen in dieser Form ausgeschieden.

Zweifel gesetzt. Löst man den geglühten Rückstand des oxalsauren Kalkes in Salpetersäure, sättigt die Lösung mit freiem Ammoniak und fügt sodann einige Tropfen oxalsaure Ammoniaklösung hinzu, so erhält man den starken Niederschlag von oxalsaurem Kalk, womit die Gegenwart des Kalkes bewiesen ist.

Ausser diesen Sedimenten, welche die Harnsäure und die Oxalsäure zum Bestandtheil haben, kann im sauren Harne noch ein Stoff vorkommen, dessen Auftreten aber zu den Seltenheiten gehört, nämlich das Cystin. Es ist sehr leicht durch seine Krystallform zu erkennen, die nach den Angaben von Mandl, Donné und Andern die sechsseitige Tafel ist.

b) Sedimente, welche nur im neutralen oder alkalisch reagirenden Harn vorkommen. So wie die Mehrzahl der salzartigen Sedimente im sauren Harn aus Verbindungen der Harnsäure bestehen, so besteht die Mehrzahl der salzartigen Sedimente im neutralen oder alkalischen Harn aus phosphorsauren Verbindungen der Kalk- und Talkerde, jedoch sind die harnsauren Verbindungen als Sedimente im neutralen oder alkalischen Harn nicht ausgeschlossen, wie die Sedimente aus phosphorsauren Erden im sauren Harn. Der normale Harn wird nach 2—6 Tagen ammoniakalisch; es geschieht dieses, wie man allgemein annimmt, durch Umwandlung des Harnstoffs, indem dieser die chemischen Elemente des Wassers aufnimmt und zu kohlensaurem Ammoniak wird. Bei Rückenmarksleiden, bei Krankheiten der Nieren und Blase wird der Harn oft in ganz kurzer Zeit, nachdem er gelassen worden ist, ammoniakalisch, ja er wird auch selbst schon ammoniakalisch excernirt. Die Sedimente im ammoniakalischen oder neutralen Harn sind, wenn sie allein aus Erdphosphaten bestehen, was übrigens ziemlich selten ist, sehr leicht zu erkennen. Durch Reagenzpapier überzeugt man sich von dem Mangel der freien Säure, oder von der Gegenwart des kohlensauren Ammoniaks, auch der Geruch dient dem Geübten als Reagenz für die Anwesenheit des letzteren. Die Sedimente in solchem ammoniakalischen Harn sind selten roth oder bräunlich gefärbt, sondern meistentheils weiss bis schmutzig gelb; sie bilden theils dichte am Boden lagernde Sedimente, theils leicht aufgeschwemmte, die der Ungeübte mit unbewaffnetem Auge wohl für purulenten Schleim oder Eiter halten kann. Die phosphorsauren Erden charakterisiren sich besonders dadurch, dass sie nicht, wie die harnsauren Verbindungen, sich beim Erhitzen lösen, wohl aber, wie es die harnsauren Verbindungen nicht thun, nach Hinzufügen einer freien Säure (Chlorwasserstoffsäure) verschwinden; war die Menge des kohlensauren Ammoniaks im Harne bedeutend, so geschieht dieses Lösen im lebhaften Aufbrausen. Wenn man zu diesem gesäuerten Harn, nachdem er filtrirt worden ist, Ammoniak im Ueberschuss setzt, dann fallen die Erdphosphate

wieder nieder. Es sind diese gewöhnlich ein Gemisch von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und von phosphorsaurem Kalk. Die erstere Verbindung ist sehr ausgezeichnet wegen ihrer schönen Krystallform, an welcher man sie mit Hülfe des Mikroskopes sogleich erkennen kann; sie bildet nämlich grosse sehr gut ausgebildete und regelmässige dreiseitige (dachförmige) Prismen, die man häufig schon mit dem unbewaffneten Auge erkennen kann, da sie entweder als eine feine Krystallhaut den Harn bedecken, oder sich an die Wände des Uringlases anlegen oder mit dem weissen Sedimente vermischt sind. Ein Sediment, welches einzig und allein aus diesem gut krystallisirten Doppelsalze besteht, wird nur selten beobachtet. Der phosphorsaure Kalk erscheint gewöhnlich als ein amorpher Niederschlag; er hat in dieser Beziehung Aehnlichkeit mit dem harnsauren Ammoniak, indessen bildet letzteres ein mehr derbes und dunkeles Präcipitat, ersteres ist bisweilen so licht und blass, wie das geronnene Albumin, von beiden unterscheidet es sich durch die Leichtlöslichkeit in freien Säuren. Sehr selten wird der phosphorsaure Kalk krystallisirt gefunden, und zwar in lancettförmigen Blättchen, die sternförmig gruppirt sind und daran leicht erkannt werden, dass sie an der oberen Zuschärfung mit mehreren Spitzen, wie mit Zähnen besetzt sind.

In dem alkalisch reagirenden und kohlensäurehaltigen Harn kommt auch, wiewohl selten und den Erdphosphaten beigemischt, ein Niederschlag aus kohlensaurem Kalk vor. Ist die Menge desselben nur gering, so wird er leicht übersehen, da er sich zwar mit Aufbrausen in Säuren löst, gewöhnlich aber bei dem Gehalt des Urins an kohlensaurem Ammoniak ein ziemlich allgemeines und starkes Effervesciren nach Zusatz der freien Säure Statt findet. Man kann sich indessen dadurch leicht von der Gegenwart des kohlensauren Kalkes im Harnsedimente überzeugen, dass man dasselbe abfiltrirt, mit destillirtem Wasser wäscht und dann mit Säuren behandelt; löst sich das Sediment alsdann mit Aufbrausen, so kann nur die Gegenwart einer kohlensauren Erde Ursache sein, da die kohlensauren Alkalien leicht löslich und also ausgewaschen sind; hat man aus der sauren Lösung die Erdphosphate durch Ammoniak gefällt, so wird man, wenn kohlensaurer Kalk zugegen war, finden, dass in der abfiltrirten Flüssigkeit oxalsaures Ammoniak noch eine Fällung bewirkt als Zeichen von der Gegenwart des Kalkes.

Dem Sedimente aus Erdphosphaten können harnsaure Verbindungen beigemischt sein; kocht man das Sediment mit Wasser aus und filtrirt die noch heisse Flüssigkeit, so gehen die harnsauren Verbindungen gelöst durch das Filter, und schlagen sich beim Erkalten der Flüssigkeit nieder; die Erdphosphate bleiben auf dem Filter. Solche Gemische aus Erdphosphaten und harn-

sauren Verbindungen sind nicht weiss, wie die Erdphosphate für sich, sondern gewöhnlich mehr oder weniger gefärbt.

Krystalle aus phosphorsaurem Natron-Ammoniak wird man im Harne bei Krankheiten kaum zu beobachten Gelegenheit haben; bei der Leichtlöslichkeit dieser Verbindung pflegt sie nur aus dem durch Verdunstung concentrirten Harn heraus zu krystallisiren.

2. *Harnsedimente aus organischen Gebilden bestehend.*

Zu diesen Sedimenten gehören hauptsächlich Schleim, Eiter und Blut. Der Schleim bildet im normalen Harn nach dem Erkalten schwache Trübungen oder Wolken, bei katarrhalischen Zuständen der Blase giebt er bisweilen zu sehr massenhaften Sedimenten Veranlassung. Diese sind selten so dicht und derb gelagert, wie etwa die Sedimente aus Erdphosphaten oder aus Uraten (es lässt vielmehr ein derbes, scharf begrenztes purulent erscheinendes Sediment eher den Verdacht auf die Gegenwart von Eiter aufkommen), sondern mehr suspendirt und aufgeschwemmt von schmutzig weisser oder gelblicher Farbe *, und erst dann, wenn der Harn, was beim Blasenkatarrh gar nicht selten beobachtet wird, kurze Zeit nach dem Lassen ammoniakalisch reagirt, wird das Sediment dichter, zähe, fadenziehend. Mit dem Mikroskop unterscheidet man augenblicklich das Schleimsediment von dem ihm oft ähnlichen Sediment, welches aus Erdphosphaten besteht, da das erstere die runden granulirten oder mit Kernen versehenen Schleimkörperchen erkennen lässt. Der Harn, welcher ein Schleimsediment absetzt, kann Albumin enthalten oder nicht, die Gegenwart dieses Stoffes hängt nicht mit der Schleimabsonderung zusammen. Selten besteht das Schleimsediment allein aus Schleimkörperchen; reagirt der Harn sauer, so können harnsaure Verbindungen, reagirt er alkalisch, so können diese und Erdphosphosate zugegen sein. Das Mikroskop weist die Gegenwart des Magnesia-Tripelphosphates nach, dieses und die phosphorsaure Kalkerde kann man durch Behandeln des Sedimentes mit schwacher Chlorwasserstoffsäure ausziehen, worin sich die Schleimkörperchen nicht lösen. Erhitzt man das Sediment mit destillirtem Wasser, wobei sich die Schleimkügelchen ebenfalls nicht lösen, so kann man dadurch die harnsauren Verbindungen aufnehmen. Das Sediment, welches aus Eiter oder eiterhaltigem Schleim besteht, ähnelt in vielen Punkten dem Schleimsediment, welches bei Blasenkatarrh sich aus dem Urin absondert, aber der Eiterurin enthält immer Albumin, das Sediment ist gewöhnlich

* In einem Falle bei *Catarrhus vesicae*, der in der Charité vorkam, fand der Verf. das Schleimsediment von schwach blauer Farbe; Alkohol zog aus dem Sedimente den Farbstoff aus, der sich ähnlich verhielt, wie das von Spangenberg beobachtete Cyanurin.

schmutzig gelb, bisweilen mit Blut untermischt und senkt sich aus dem frisch gelassenen Urin in ganz kurzer Zeit, eine scharf begrenzte Schicht auf dem Boden des Uringefässes bildend. (Vergl. die frühere Mittheilung des Verf.) Dem Eitersediment können eben so wie dem Schleimsediment harnsaure, oder, reagirt der Harn alkalisch, phosphorsaure Verbindungen beigemischt sein; man erkennt sie eben so wie im Schleimsediment.

Wenn ein Sediment im Harne aus Blutkörperchen besteht, so ist die Natur desselben durch das Mikroskop augenblicklich zu erkennen, da die scheibenförmigen, oft aber stark aufgequollenen, gelb gefärbten Blutkörperchen nicht leicht mit andern Formen verwechselt werden können. Solcher Harn ist auch, wenn sich das Sediment abgelagert hat, noch blutroth gefärbt, enthält Albumin und Haematoglobulin, welche beim Erhitzen ein schmutzig rothes Coagulum bilden.

In dem eiweissreichen Harne eines an Ascites und Bright'scher Nierendegeneration leidenden Mannes fand der Verf. in dem sehr eiweisshaltigen Harne ein ganz eigenthümliches Sediment. Es lagerte dieses als eine mattweisse schleimige Masse am Boden, und bestand, unter dem Mikroskop betrachtet, aus wenig Epithelienzellen und Schleim oder Eiterkörperchen und einer sehr grossen Menge langer, schlauchartiger, verschieden gedrehter oder gebogener Cylinder, die theils mit einer körnigen Masse, wie man sie in Primärzellen findet, gefüllt, theils leer waren. Die meisten dieser Cylinder waren so weit, dass darin ein Schleimkörperchen sich bequem bewegen konnte, viele waren auch doppelt und dreimal so weit. Ausser den Cylindern wurden auch ziemlich viel Zellen mit körnigem Inhalt, zwei- bis viermal die Schleimkörperchen an Grösse übertreffend, beobachtet. Während eines Verlaufes von drei Wochen zeigte sich dieses Sediment constant im Harne. *(Hufel. Journal* 1841. *Dec. p.* 73—88.)

Ueber einige Verbindungen der Phenylreihe, von Laurent.

Phenylhydrat. Der Verf. destillirte 50 Litres Steinkohlentheer in einer kupfernen Retorte. Dabei gingen erst Kohlenwasserstoffe, später Naphthalin über und hierauf erschien Anthracin (Paranaphthalin) und Chrysen. Als das Anthracin zu erscheinen anfing, hörte man auf und destillirte das erhaltne Destillat abermals, indem man es in drei Partien schied: 1. das bei 100—150° Uebergehende; 2. das bei 150—200° Destillirende, 3. Naphthalin. Als man alle diese Portionen mit Chlor, dann mit Schwefels. behandelte, darauf destillirte, wieder mit Chlor behandelte und zuletzt Ammoniak zusetzte, gab nur die zweite Portion chlorphenissaures Ammoniak,

Bei fortgesetzter Behandlung dieser bei 150 — 200° kochenden Portion mit Chlorgas allein gelang es auch eine ziemliche Menge krystall. Chlorphenissäure zu erhalten.

Man versuchte nun den Körper, aus dem diese Säure entsteht, durch Destillation zu isoliren, gelangte er dabei zu einer immer wachsenden Zahl von kohlenwasserstoffigen Oelen, deren Siedpunkte um 4—5° differirten und die sich gegen Chlor fast alle gleich verhielten. Man schüttelte nun das Oel mit Schwefelsäure; es bildete sich eine leichte, farblose, säurefreie und eine schwere, braungefärbte, saure Schicht. Die erstere gab bei Behandlung mit Chlor nur Spuren von Chlorphenissäure. — Man nahm nun die saure Schicht vor. Wasser schied daraus eine dicke, braune, mit blauer Farbe in Ammoniak lösliche Substanz ab, welche mit Chlor keine bestimmten Resultate gab. Nun sättigte man die schwefelsaure Lösung mit Kreide, filtrirte den Gyps ab und erhielt nun durch Abdampfen eine blaue gefärbte, zwei Schwefelsalze enthaltende Salzmasse, aus der man aber keine Chlorphenissäure erhalten konnte.

Nun behandelte man das bei 150 — 200° kochende Oel mit kochend gesättigter Kalilauge und pulverisirtem Aetzkali. Es erstarrte sogleich unter Entwicklung eines starken und unangenehmen Geruchs zu einer breiartigen, weissen, krystallinischen Masse. Als man diese mit Wasser übergoss, bildeten sich zwei Schichten. Eine leichte, ölige und eine schwere, wässrige. Durch Sättigung mit Salzsäure schied sich aus letzterer ein Oel ab, welches bei Behandlung mit Chlor fast nichts als Chlorphenissäure gab. Dieses Oel nun wurde durch wiederholte Behandlung mit Chlorcalcium und Destillation gereinigt, bis es bei 187—188° kochte. Das gereinigte Oel erstarrte bei 8—10° fast ganz, man liess es daher langsam erkalten, und goss, als es zur Hälfte krystallisirt war, das Flüssige ab. Hat man die Erkältung gehörig langsam und nicht zu sehr wachsen lassen, so sind die Krystalle nach dem Abtropfen rein genug und können durch Behandlung mit Fliesspapier nicht mehr gereinigt werden. Man muss aber beim Abkühlen sowohl, als dann beim Abgiessen der Flüssigkeit den Luftzutritt sorgfältig ausschliessen.

Das so gereinigte Phenylhydrat (oder Phensäure, *hydrate de phényle ou acide phénique*) hat die meisten Eigenschaften mit dem Kreosot und der Kerbolsäure Runge's gemein, aber es krystallisirt in langen, geraden, vierseitigen, farblosen Prismen, die bei 34—35° schmelzen und bei 187—188° kochen und ein spec. Gew. von 1,065 bei + 18° haben. An der Luft zerfliessen sie augenblicklich. — Geschmack, Geruch, Wirkung auf die Haut, Verhalten zu Wasser, zu Schwefel, Jod, Schwefelsäure, Kalium sind ganz wie beim Kreosot; auch die Reduction von Quecksilberoxyd, von Silbersalzen, von Bleihyperoxyd findet ganz wie dort Statt. Essigs. löst das

Phenylhydrat auf, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Brom zeigt lebhafte Einwirkung und Bromwasserstoffentwicklung, aber das Resultat ist kein braunes Oel, wie beim Kreosot, sondern eine krystallinische Substanz. Salpetersäure wirkt äusserst lebhaft ein, und giebt im Kochen damit nichts wie Pikrinsalpeters. (keine Oxals., wie das Kreosot). Aetzkali verbindet sich mit dem Phenylhydrat zu einem in W. löslichen Körper; Ammoniak wirkt nicht auflösend. Befeuchtet man einen Fichtenholzspan mit Phenylhydrat und dann mit Salzs., so wird er nicht blau (wie bei Karbolsäure), wohl aber tritt eine vorübergehende, bald braun werdende, blaue Färbung ein, wenn man den Span in Salpeters. taucht und dann trocknet. Die Chromsäure wirkt zersetzend auf Phenylhydrat. Ueber geschmolzner Phosphorsäure lässt es sich ohne Veränderung destilliren. Durch Kochen mit Bleioxydhydrat erhält man eine dicke Flüss., die in Berührung mit Wasser flüssig bleibt, durch einen Tropfen Alkohol oder durch Aetherdämpfe aber sogleich zu einer weissen Masse erstarrt. — Das Phenylhydrat besteht aus:

C	76,94	77,55	76,90	12 = 917	76,93
H	6,61	6,61	6,51	12 = 75	6,40
O	16,45	15,94	16,30	2 = 200	16,67
	100,00	100,00	100,00	1192	100,00

Das Phenylhydrat, dessen wahre Formel = $C_{12}\ H_{10}\ O + H_2\ O$ ist, verbindet sich zwar mit Alkalien, Baryt, Kalk und Bleioxyd, aber nicht mit dem Ammoniak, reagirt auch nicht sauer. Die Kaliverbindung bildet weisse, in W., Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die sich nicht ohne allen Kaliüberschuss darstellen liessen. Wasserfrei erhält man sie in löslichen Nadeln unter Wasserstoffentwicklung bei Einwirkung von Kalium auf Phenylhydrat. Sie ist dann = $C_{12}\ H_{10}\ O,\ K\ O$. — Die von Runge untersuchten basischen Salze der Karbols. mit Bleioxyd und Kalk enthalten resp. 65,08 Bleioxyd und 48,35 Kalk, woraus bei Annahme anderthalbfach basischer Salze (3:2) das Atomgewicht des Phenylhydrats (hier als der Karbolsäure identisch angenommen) = 1101—1104 folgen würde. — Versetzt man Barytwasser mit Phenylhydrat, verjagt den Ueberschuss des letztern durch Kochen und verdampft dann im *Vacuo*, so erhält man eine krystallinische Kruste, welche beim Erhitzen in der Glasröhre etwas Wasser und dann ein anfangs süss, später brennend schmeckendes, anscheinend Phenylhydrat enthaltendes Oel entwickelt und 42,5 p. c. Baryt enthält. Dies entspricht so ziemlich der Formel $C_{12}\ H_{10}\ O,\ Ba\ O + 2$ aq.

Phenschwefelsäure *(acide sulfophénique)*. Conc. Schwefels. mischt sich unter einiger Erwärmung in allen Verhältnissen mit Phenylhydrat; nimmt man genug Säure und lässt 24 St. stehen, so scheidet dann Wasserzusatz nichts mehr ab und durch Sättigung mit kohlens. Baryt und Verdampfen der

filtrirten Lösung erhält man ein in feinen weissen Nadeln krystallisirtes Barytsalz, welches nach dem Abwaschen mit Alkohol durch Schwefels. zersetzt, die freie Säure giebt, die man aber nur als Syrup erhalten kann. — Das Barytsalz, welches durch Calcination Phenylhydrat ausgiebt, besteht aus:

$C_{12}\ H_{10}O,\ SO_3,\ H_2O$	48,47	1 =	1693	48,56
$BaO,\ SO_3$	42,43	1 =	1458	41,81
H_2O	9,10	3 =	337	9,63
	100,00		3488	100,00

Das Ammoniaksalz, direct dargestellt, krystallisirt in kleinen Schüppchen. Behandelt man es mit Salpeters., so erhält man unter Entwicklung von rothen Dämpfen eine Lösung, welche 40,20 p. c. des angewendeten Salzes Schwefels. enthält. Die Formel $C_{12}\ H_{12}\ O_2,\ 2SO_3,\ N_2\ H_8O$ verlangt 39,74. Die von Schwefels. befreite Flüssigkeit giebt mit Kali ein in gelben Nadeln krystallisirendes Salz, wahrscheinl. pikrinsalpeters. Kali.

Chlorphenissäure. Zu Darstellung dieser Säure bedarf man nicht des reinen Phenylhydrats, sondern verwendet besser den käuflichen destillirten Steinkohlentheer — welcher alle vor dem Naphthalin übergehende Produkte und das Naphthalin selbst enthält. Man destillirt mehrmals und sondert das bei 170—190° übergehende ab — man erhält dabei zugleich eine grosse Menge (25 p. c. des Theers) sehr leicht zu reinigendes Naphthalin *. In das bei 170—190° kochende Oel leitet man nun 1—2 Tage lang Chlorgas und destillirt dann — was aber des penetranten Geruchs wegen an abgelegenen Orten geschehen muss. Dabei entwickelt sich viel Salzs. Die ersten und letzten Antheile des Destillats, eben so den kohligen Retorteninhalt wirft man weg. Durch das mittlere Destillat leitet man von Neuem Chlor, bis es zur krystallinischen Masse erstarrt, die man durch Fliesspapier von anhängendem Oele befreit. Um das Produkt von Oel und einer anhängenden Substanz, dem Chloralbin, vollständig zu befreien, kocht man mit verdünntem Aetzammoniak, filtrirt die Lösung kochend und lässt erkalten. Das auskrystallisirende chlorphenissaure Ammoniak wird in reinem Wasser aufgelöst, durch Salzs. zersetzt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und umdestillirt.

Die reine Chlorphenissäure hat viel Aehnliches von der Chlorindoptensäure Erdmann's **. Sie krystallisirt in weissen, seidenarti-

---

* Man lässt das unreine Produkt abtropfen, destillirt es dann um, zerstösst das erkaltete krystallin. Naphthalin, bringt es in Trichter ohne Filter, deren man 4—5 über einander stellt und wäscht mit kleinen Mengen Alkohol das Oel fort. Auf 5 Pfd. Naphthalin wurde dabei nur $1\frac{1}{2}$ Litres Alkohol consumirt.

** Vergl. Centralbl. 1840. S. 295. Der Verf. meint, Erdmann's Analyse lasse sehr gut die Annahme zu, dass Chlorpheniss. und Chlorindoptens. im kryst.

gen Nadeln, die auch bei gewöhnlicher Temp. aus der geschmolznen Säure ausblühen und sie schimmelartig bedecken; sie schmilzt bei 44° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; kocht bei 250° und destillirt unzersetzt; riecht penetrant; löst sich in Alkohol und Aether sehr leicht; giebt durch Behandlung mit Salpeters. gelbe Krystallschüppchen; löst sich in heisser Schwefelsäure, beim Erkalten eine nadelförmig-krystallinische Masse gebend. Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln, reagirt schwach alkalisch, wird von Chlorcalcium weiss, von Chlorbaryum eben so (bei Vermischung kochender conc. Lösungen krystallinisch), von Sublimat gelblich, von salpeters. Silber gelb, von Kupferoxydsalze braunroth gefällt. Letzterer Niederschlag ist in kochendem Alkohol löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden, braunen, schiefen, vierseitigen, prismatischen Nadeln.

Neue Analysen * der Chlorphenissäure gaben folgende Resultate:

C	37,33	36,775	36,83	12 =	917,2	36,93
H	1,66	1,554	1,63	6 =	37,4	1,50
Cl	52,80	52,800	52,80	6 =	1329,0	53,51
O	8,21	8,871	8,74	2 =	200,0	8,06
	100,00	100,000	100,00		2483,6	100,00

Die Säure des Barytsalzes ist = $C_{12}\ H_4\ Cl_6 O$. Das Ammoniaksalz, im *Vacuo* getrocknet, besteht aus:

C	34,01	12 =	917	34,01
H	2,50	12 =	75	2,70
Cl	49,83	6 =	1328	49,20
O	6,46	2 =	200	7,53
N	7,20	2 =	177	6,56
	100,00		2697	100,00

Ueber die sich vor der Chlorphenissäure bildende Chlorphenessäure hat der Verf. keine neuen Versuche gemacht **. Seine früheren Analysen geben zu wenig Kohlenstoff, wegen des Gehalts an Chlorphenissäure. Die Säure ist offenbar $C_{12}\ H_6\ Cl_4 O + H_2 O$ und enthält 44,7 C, 2,5 H, 43,1 Cl, 4,7 O.

Bromphenissäure. Diese Säure wurde durch Behandlung des Phenylhydrats mit flüss. Brom erhalten. Es findet dabei Erhitzung und Entwicklung von Bromwasserstoffsäure Statt. Man setzt so lange Brom zu, als

Zustande dieselbe Zusammensetzung hätten. Näher noch als Chlorindopten und Chlorindoptensäure kommt die Analyse des Chlorindatmits der kryst. Chlorphenissäure. D. Red.

* Die alten s. Centralbl. 1837. S. 164. Die frühere Formel war $C_{12}\ H_6\ Cl_6 O\ H_2 O$.

** Vergl. Centralbl. 1837. S. 165.

die Flüss. noch aufbraust, erwärmt zuletzt einige Zeit und lässt erkalten. Die braune Masse erhitzt man mit Wasser und Ammoniak zum Kochen, filtrirt dann und zersetzt die ammoniakalische Lösung durch Salzsäure. Die niederfallende Brompheniss. wird gewaschen und destillirt. Sie bildet zarte, farblose Nadeln, die etwas weniger löslich in Alkohol und Aether sind, als die chlorhaltige Säure, sonst aber ganz ähnlich sich verhalten. Das Ammoniaksalz krystallisirt ebenfalls in Nadeln, fällt concentrirte Lösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium weiss, salpeters. Silber orange, essigs. Silber weiss, essigs. Kupfer braunroth, in Alkohol löslich. — Die bromphenissauren Salze geben beim Glühen meist Bromphenissäure und hinterlassen Brommetall. Die im *Vacuo* getrocknete und geschmolzne Säure besteht aus:

C	22,55	12	=	917,2	22,40
H	0,94	6	=	37,5	0,91
Bz	71,40	6	=	2934,0	71,76
O	5,11	2	=	200,0	4,93
	100,00			4088,7	100,00

Sie verhält sich also zur Bromindoptensäure * eben so wie Chlorpheniss. zu Chlorindoptensäure.

(Schluss folgt.)

Ueber die Pikrinsalpetersäure, von Marchand **.

Eine sehr gute, wenn auch nicht wohlfeile, Darstellungsmethode der Pikrinsalpetersäure ist die Behandlung von Salicin mit Salpeters., wobei man zuletzt nichts als die genannte Säure und so rein erhält, dass es fast keiner Reinigung bedarf. Die Analysen zeigten völlige Uebereinstimmung dieser Säure mit der aus dem Indig bereiteten; die krystallisirte Säure enthielt nämlich:

---

* Laurent sagt: *elle est isomère avec le bromindoptène.* Auch das Chlorindopten verwechselt er mit der Chlorindoptens. Man vergleiche aber die Formeln. Will man die Formeln für Chlorindopten und Bromindopten mit $1\frac{1}{2}$ multipliciren, so werden sie freilich C_{12} H_6 Cl_6 $O_{1\frac{1}{2}}$ und C_{12} H_6 Br_6 $O_{1\frac{1}{2}}$; aber beide sind ja nach Erdmann selbst nicht einfache Körper und die Eigenschaftsähnlichkeit findet zwischen den Säuren Statt.

D. Red.

** Wir theilen diese Abhandlung etwas spät mit, weil wir bisher immer auf das Erscheinen der versprochnen Fortsetzung und einer ebenfalls vorläufig citirten Abhandlung des Verf. über Einwirkung der Salpeters. auf Indigo, gewartet haben.

D. Red.

	aus Indig.		aus Salicin.			
	ERDMANN.	ERDM. u. MARCH.	MARCH.			
C	31,65	31,45	31,34	12 =	900,00	31,37
H	1,24	1,37	1,57	6 =	37,44	1,30
N	18,42	18,49	18,51	6 =	531,12	18,52
O	48,69	48,69	48,58	14 =	1400,00	48,81
	100,00	100,00	100,00		2868,56	100,00

Der Verf. hält, was die Constitution der Säure anlangt, dafür, dass zu einem Kohlenwasserstoff C_{12} H_8 (den man sich im Anilin mit wasserfr. Ammoniak verbunden denken kann *) 3 At. Salpeters. getreten, aber 2 O mit 4 H wieder als Wasser ausgeschieden sind; es bleiben also C_{12} H_4, N_6 O_{13} **.

Die Säure widersteht der Einwirkung der Salzbilder und Säuren, wird aber durch Alkalien leicht unter Bildung neuer Produkte zerlegt. — Saure Salze scheint sie nicht zu bilden. Bei Verbindung mit Kali, Natron, Ammoniak und Silberoxyd giebt sie 1 At. Wasser ab; andre Salze enthalten Krystallwasser, z. B. die Salze der alkalischen Erden 5 At. Mit Baryt und Bleioxyd entstehen basische Salze. — Untersucht wurden bis jetzt folgende Salze:

1) Pikrinsalpeters. Kali: Der Verf. fand darin

C	27,30	12 =	900,00	26,90
H	0,81	4 =	24,96	0,74
N	15,70	6 =	531,13	15,87
O	38,94	13 =	1300,00	38,85
Ka O	17,25	1 =	589,91	17,64
	100,00		3346,00	100,00

Das Salz ist also in der That ein wasserfreies und das Atomgewicht der wasserfreien Säure 2773. Aus verdünnten Lösungen kryst. es mit grüner Farbe, doch fand ERDMANN das grüne Salz nicht anders zusammengesetzt.

2) Pikrinsalpeters. Natron, ist ebenfalls wasserfrei; enthält 12,35—12,41 p. c. Natron.

3) Pikrinsalpeters. Ammoniak. Durch Sättigung der freien Säure mit Ammoniak erhält man stets eine gelbe — bei einer Spur der bei Behandlung von Indig mit Salpeters. entstehenden Nitramarsäure rothe — Flüssigkeit. Verdampft man, löst den Rückstand wieder auf und lässt kry-

* Der auch als die Basis des Phenyls angesehen werden könnte.
D. Red.

** Dies kommt wesentlich mit LAURENT's, früher schon von DUMAS geäusserter Ansicht über den Zusammenhang der Pikrinsalpeters. mit der Phenylreihe überein. D. Red.

stallisiren, so erhält man gelbe, sechsseitige Säulen, die im Lichte alle Regenbogenfarben zeigen. Schon in gelinder Hitze schmilzt das Salz, giebt Ammoniak und ein Sublimat von freier Säure. Bei rascher Erhitzung verbrennt es unter schwacher Verpuffung. Um bei der Analyse mit Sauerstoffgas (nach Hess) die Bildung salpetriger S. zu vermeiden, kann man das vordere $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{3}$ der Röhre mit metall. Kupfer füllen, wenig Sauerstoff zulassen, um schnell etwas von der Substanz zu zersetzen, so dass der Sauerstoff selbst das metall. Kupfer nicht oxydiren kann. Die Verbrennung geschieht dann sehr gut. Zu Ende oxydirt man das ganze Kupfer, um die Kohlens. auszutreiben. Man kann auch statt des Sauerstoffs atmosph. Luft nehmen. Man erhielt so:

C	29,47	12 =	900,00	29,20
H	2,49	12 =	74,87	2,42
N	22,40	8 =	708,16	22,96
O	45,64	14 =	1400,00	45,41
	100,00		3083,03	100,00

4) Pikrinsalpeters. Baryt, krystall. bei langsamem Erkalten der wässr. Lösung in gelben Prismen, welche bis 120° 10,62 p. c. Wasser, weiterhin nur noch wenig verlieren. Bei 350°, wo das Salz braun wird, aber noch nicht explodirt, beträgt der Verlust 11,1 p. c., besteht aber dann z. Th. aus sublimirter Säure und das Salz hinterlässt auch beim Wiederauflösen einen kleinen Rückstand. Bei schneller Erhitzung nach ausgetriebenem Krystallwasser detonirt das Salz heftig mit grüner Flamme. Die Analyse zeigt, dass das kryst. Salz 5 Wasseratome enthält, davon aber nur 4 ohne Detonation, das 5te erst bei seiner Zersetzung abgiebt:

C	20,99	12 =	900,00	21,05
H	2,17	14 =	87,35	2,04
N		6 =	531,12	12,42
O		18 =	1800,00	42,11
Ba O	22,27	1 =	956,88	22,38
			4275,35	100,00

Liebig hat ein Salz mit 24,68 p. c. Baryt = $\overline{\text{Pi}}$, BaO, Aq. untersucht. Der Verf. fand in dem bis 350° erhitzten Salze 24,97 p. c. Baryt. Es war nur eine Spur des basischen Salzes vorhanden. Das basische Salz bildet sich, wenn man das neutrale mehrere Stunden lang auf 350° erhitzt. Es bleibt dann als braunes, in der Hitze lebhaft detonirendes Pulver beim Auflösen zurück. — In grösserer Menge versuchte man es zu erhalten durch anhaltendes Kochen des neutralen Salzes mit verdünnter Aetzbarytlösung; dabei bildet sich jedoch stets auch etwas kohlens. Baryt, der nicht gut getrennt werden kann. Aus der abfiltrirten Flüss. schiessen bräunliche Krystalle an,

die selbst nach langem Kochen nur wenig mehr Baryt enthalten, als das neutrale Salz. — Das durch Erhitzen des neutralen Salzes erhaltne basische Salz gab 40,7 p. c. Baryt; die Formel $\overline{Pi}$, 2 BaO fordert 40,98 p. c.

5) Pikrinsalpeters. Strontianerde. Man kochte freie, aus Salicin bereitete Säure mit kohlens. Strontianerde und erhielt beim Erkalten der Lösung harte, glänzende, in W. leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer lösliche Krystalle, die in Alkohol durch Wasserverlust trübe werden. Das Salz explodirt in der Hitze mit purpurrother Flamme. Bei sehr hoher Temp. lässt es ebenfalls einen Theil der Säure sublimiren und verwandelt sich z. Th. in basisches Salz. Bis 150° giebt es 11,39 p. c. aq.; es enthält 16,43 p. c. Strontianerde. Die Formel $\overline{Pi}$, SrO, 5 aq. fordert 16,32 p. c. Strontian und 14,18 p. c. Wasser (11,34 p. c. sind = 4 At.). Das basische Salz verhält sich ganz ähnlich, wie das Barytsalz und enthält 31,93 p. c. Basis; die Formel $\overline{Pi}$, 2 SrO verlangt 31,96.

6) Pikrinsalpeters. Kalk ist dem vorigen ganz ähnlich, aber leichter auflöslich. Beim Erhitzen giebt es auch bas. Salz. Das kryst. Salz enthält 9,56 p. c. Kalk; die Formel $\overline{Pi}$, CaO, 5 aq. fordert 9,69.

7) Pikrinsalpeters. Magnesia, ist noch leichter in W. löslich, als alle vorigen. Alkohol entzieht ihr ebenfalls Wasser und löst sie nur wenig. In der Hitze giebt sie W. und detonirt dann heftig. Sie scheint auch 5 At. Wasser zu enthalten. (*J. f. pr. Chem. XXIII. p.* 363—375.)

Kleinere Mittheilungen.

Tannin als Gegengift gegen Strychnin hat Luedicke in der That in einem Falle; wo durch salpeters. Strychnin (von dem eigenmächtig binnen 6 Stunden ½ Gran verbraucht worden war) bedenkliche Zufälle, *Opisthotonus* u. s. w. entstanden, mit Erfolg angewendet, und zwar stündlich zu ½ Gran in einer mit Citronensaft gesättigten verdünnten Lösung von kohlens. Natron (des vorhandnen Erbrechens wegen), später in reinem destill. Wasser. Es wurden überhaupt 12 Gran consumirt. Als Nachkur wurde ein Eichenrindendecoct gebraucht. (*Medic. Zeitung* 1842. *No.* 11.)

Harrowgate salts ist ein in England gebräuchliches Salzgemenge, aus 6 Th. saurem schwefels. Kali, 8 Th. doppeltweins. Kali und 48 Th. schwefels. Magnesia bestehend, und der Angabe nach dem Abdampfungsrückstande des natürlichen *Harrowgate*-Wassers nachgeahmt. Das scheint man aber nicht so genau nehmen zu müssen, da das natürliche Wasser sicherlich keinen Weinstein enthält. (*Provinc. med. and surg. Journal Vol.* 1. *pag.* 337.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

16. April 1842. №. 16.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber einige Verbindungen der Phenylreihe, von Laurent. (Schluss.) — Untersuchungen über den Indigo von Laurent. — Beiträge zur analytischen Chemie, von Berzelius und Ullgren.

Kl. Mitth. *Brocchieri's Aqua styptica* — Fällung von Arseniks. und Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff.

Ueber einige Verbindungen der Phenylreihe, von Laurent.

(Schluss.)

Nitrophenessäure. Wenn man den bei 160—190° übergehenden Antheil des Steinkohlentheers in einer sehr geräumigen Porcellanschaale nach und nach mit etwas mehr als seinem eignen Gewichte Salpeters. übergiesst, so findet eine äusserst lebhafte, aber kaum von Entwicklung rother Dämpfe begleitete Reaction Statt. Die Masse bläht sich auf, wird heiss und man hat bei gehörigem Verfahren bis zu Ende keine künstliche Erwärmung nöthig. Ist die Reaction vorüber, so spült man erst mit etwas Wasser die überschüssige Salpeters. weg und giesst dann verdünntes Aetzammoniak auf. Man erhitzt zum Kochen und filtrirt möglichst rasch, wobei eine braune Substanz A auf dem Filter bleibt. Die ammoniakalische, dunkelbraune Lösung setzt in der Ruhe einen festen braunen, kaum krystallinischen Körper ab. Decantirt man dann die Mutterlauge und zersetzt sie durch eine Säure, so erhält man einen weichen, braunen Niederschlag, den man mit A vereinigt. Die braune, krystallinische Substanz löst man wiederholt in kochendem Wasser auf und lässt krystallisiren. Die vierte oder fünfte Krystallisation giebt ein ziemlich reines, in Nadeln krystallisirtes Ammoniaksalz, 40 p. c. des angewendeten Oeles. Die Nadeln sind dünn und zuweilen ausserordentlich lang. Die Mutterlaugen geben noch mehr davon. Man kann das Salz ohne grossen Verlust mit kaltem Wasser abwaschen. Um die Säure zu isoliren, löst man das Salz in kochendem Wasser, setzt Salpeters. zu und filtrirt möglichst schnell. Beim Erkalten setzt sich die Säure ab; man decantirt die Flüssigkeit, erhitzt

sie wieder zum Kochen, fügt eine neue Menge Ammoniaksalz, darauf wieder Salpeters. hinzu u. s. f. Durch dieses Verfahren befreit man zugleich die Säure von einer braunen, in Wasser unlöslichen Substanz. Die Säure setzt sich in kleinen farrenkrautartig gruppirten Blättchen ab; man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, wobei sie in vierseitigen Tafeln anschiesst.

Die reine Nitrophenessäure ist blassgelb, in dünnen Blättchen fast farblos, geruchlos, anfangs wenig, später stark bitter schmeckend. Sie krystall. in geraden vierseitigen, meist tafelartig verkürzten Prismen, mit abgestumpften horizontalen Kanten. Sie schmilzt bei 104° und erstarrt beim Erkalten fasrig-krystallinisch. In kleinen Quantitäten lässt sie sich ohne Zersetzung destilliren; bei rascher Erhitzung detonirt sie aber schwach mit rother Flamme, dickem Rauche und Hinterlassung von Kohle. Sie lässt sich auch entzünden. In kaltem Wasser ist sie fast gar nicht, in kochendem ein wenig, in Alkohol und Aether sehr gut löslich. In Salzsäure löst sie sich wenig, aber unverändert; sehr gut in heisser Schwefelsäure; nordhäuser Schwefels. wirkt in der Wärme auflösend und unter starker Gasentwicklung zersetzend. Durch Sättigung des flüssigen Produkts im letztern Falle mit Baryt erhält man ein nicht näher untersuchtes Salz. Brom wirkt zersetzend. Chlor scheint selbst in der Wärme nicht einzuwirken. Kochende Salpeters. verwandelt die S. schnell in die folgende. Bringt man die S. in einer Flüssigkeit mit Wasserstoff *in statu nascenti* in Berührung, so löst sich ein wenig und die Flüssigkeit wird rosenroth, durch Ammoniakzusatz grün ohne Niederschlag. Unter Einwirkung von Baryt und Eisenvitriol erhält man ein rothes Salz, indem sich wahrscheinlich ein, der Hämatinsalpeters. ähnlicher Körper bildet. Die Nitrophenessäure färbt Haut und Haare stark gelb. Sie besteht aus:

C	39,402	39,19	39,47	12 =	917,2	39,53
H	2,303	2,30	2,25	8 =	50,0	2,15
N	15,770	15,76	15,76	4 =	354,1	15,20
O	42,525	42,75	42,52	10 =	1000,0	43,12
	100,000	100,00	100,00		2321,3	100,00

Es sind also 2 Wasserstoffäquivalente im Phenylhydrat durch 2 N_2 O_4 ersetzt worden.

Die Salze der Nitrophenessäure sind gelb oder orange, fast alle krystallisirt und im W. löslich; ihre Lösungen färben die Gewebe stark gelb; sie detoniren etwas unter der Schmelzhitze des Bleis; beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen zersetzen sie sich unter Lichtentwicklung. Mineralsäuren scheiden die Säure ab. Man erhält sie meist direct, nur das Bleisalz durch doppelte Zersetzung. Um die fixe Basis zu bestimmen, muss man die Salze mit wenig Schwefelsäure vorsichtig erwärmen, durch Aether den gröss-

ten Theil der Säure ausziehen und nun erst den Rückstand calciniren. — Das Kalisalz krystallisirt in sechsseitigen Prismen, es ist wenig in Wasser, besser in Alkohol löslich; beim Erwärmen wird es vorübergehend roth; in stärkerer Hitze decrepitirt es, giebt Wasser, schmilzt und detonirt endlich. Bei 100° im *Vacuo* verliert es 4 p. c. Wasser; das krystallisirte Salz enthält 20,11 p. c. Kali. Es ist also $= C_{12}, H_6\ O_9\ N_4, KO$, aq. — Das Natronsalz bildet lösliche, seidenartige, gelbe Nadeln. — Das Ammoniaksalz ist gelb, schwer in Wasser, noch schwerer in Alkohol löslich, krystallisirt in sehr langen seidenartigen Nadeln. — Das Barytsalz krystallisirt in lebhaft orangerothen sechsseitigen Prismen (zuweilen auch in gelben Nadeln); es giebt im *Vacuo* bei gewöhnlicher Temper. 6,5 p. c., dann noch im *Vacuo* bei 100° 8,92 weitere p. c. Wasser, und enthält 25,62 p. c. Baryt. Es ist also im krystallisirten Zustande $= C_{12}\ H_6\ O_9\ N_4$, BaO, $3H_2O$, 2 aq. — Das Ammoniaksalz erzeugt in Chlorstrontium einen seidenartig nadelförmigen, in Chlorcalcium einen körnig krystallinischen, in conc. Alaunlösung einen nadelförmigen, in Silbersolution einen gelbrothen, zuweilen krystallinischen, in Alkohol löslichen Niederschlag; fällt dagegen nicht die Salze von Kupfer, Kadmium, Magnesium, Mangan, Kobalt, Nickel, Quecksilberoxyd. — Das Kobaltsalz bildet gerade, vierseitige, zweiflächig zugeschärfte, gelbbraune, lösliche Prismen; Ammoniak giebt damit einen gelben, schmelzbaren und detonirenden Niederschlag. — Das Kupfersalz ist gelb, seidenartig nadelförmig, löslich; Ammoniak giebt damit gelbe Nadeln, die nicht in Ammoniaküberschuss, aber in Wasser löslich sind. — Mit Bleioxyd giebt die Säure zwei basische Salze. Das eine, welches wasserfrei ist, und 49 p. c. Bleioxyd enthält, $= 2\ (C_{12}\ H_6\ O_9\ N_4)$, $3\ PbO$, erhält man, wenn man eine kochende alkoholische Lösung der Säure in eine mässig concentrirte, aber ebenfalls kochende alkoholische Lösung von Bleizucker giesst. Das andre, sehr detonirende, erhält man durch Fällung einer kochenden, verdünnten Bleizuckerlösung mit nitrophenessaurem Ammoniak. Es verliert bei 100° im *Vacuo* 9,4 p. c. Wasser und enthält 50,6 p. c. Bleioxyd, ist also wohl $C_{12}\ H_6\ O_9\ N_4$, PbO, $3\ H_2\ O + PbO$, aq.

Nitrophenissäure. Dieses Endprodukt der Einwirkung der Salpetersäure auf Phenylhydrat, Chlorphenissäure, Nitrophenessäure u. s. w. ist weiter nichts, als Pikrinsalpetersäure. Es ist dadurch folgender, sehr billige Weg zu Darstellung dieser Säure gegeben: Man vereinigt alle Mutterlaugen von Darstellung des nitrophenessauren Ammoniaks und zersetzt sie durch Salpeters.; die Niederschläge A (siehe oben) werden sämmtlich vereinigt und mit Salpetersäure gekocht. Die sich bildende Säure wird dann mit etwas W. gewaschen, mit Ammoniak gesättigt, das Ammoniaksalz mehr-

mals umkrystallisirt, zuletzt aus kochendem Alkohol, und zuletzt durch Salpeters. zersetzt. — Man kann die Säure auch leicht durch unmittelbares Kochen der unreinen Nitrophenessäure mit Salpetersäure darstellen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen.

Man giebt gewöhnlich an, die Pikrinsalpetersäure krystallisire in dreiseitigen Tafeln. Nach dem Verf. krystall. sie aber aus Wasser, Alkohol und Aether in vierseitigen, sehr verlängerten Blättchen. Durch sehr langsame Verdunstung erhält man sechsseitige Prismen, deren Endflächen durch die Flächen eines rhombischen Octaeders ersetzt sind. — Die Analysen des Verf. bestätigen ganz die Resultate von DUMAS*; die krystallisirte Säure enthält nämlich:

C	31,86	31,78	12 =	917,2	31,80
H	1,52	1,30	6 =	37,5	1,30
N	18,62	18,62	6 =	531,0	18,40
O	48,00	48,30	14 =	1400,0	48,50
	100,00	100,00		2885,7	100,00

Bei Erwärmung mit Bleioxyd über 100° giebt sie 3,6 p. c. oder 1 At. Wasser (wobei jedoch leicht eine Detonation eintritt), ist also = C_{12} H_4 N_6 O_{13} + H_2O. 3 Wasserstoffaequivalente im Phenylhydrat sind hier durch 3 N_2 O_4 ersetzt. — Der Verf. hat auch einige Salze untersucht, die die Identität der Nitrophenissäure und Pikrinsalpetersäure bestätigen. Das Kalisalz krystallisirt in geraden rhombischen Prismen mit abgestumpften Seitenkanten und zweiflächig zugeschärften Enden. Es enthält kein Wasser und wird in der Hitze nur vorübergehend roth. Es enthält 17,41 p. c. Kali, ist also = C_{12} H_4 N_6 O_{13}, KaO**. Es detonirt erst ungefähr beim Schmelzpunkte des Bleis, wie die übrigen pikrinsalpetersauren Salze und stärker als die nitrophenessauren Salze. Bei Bestimmung der Basen muss man verfahren, wie bei den letztern. — Das Barytsalz, in schiefen rectangulären Prismen krystallisirend, giebt im *Vacuo* 10,0, dann noch bei 150° 5,6 p. c. Wasser, enthält 21,66 p. c. Baryt, ist also = C_{12} H_4 N_6 O_{13}, BaO, 2 H_2O + 4aq. — Das Silbersalz verliert bei 100° 2,2 p. c. Wasser und enthält 33,39 p. c. Silberoxyd. Ist also = C_{12} H_4 N_6 O_{13}, AgO, H,O. — Mit Bleioxyd existiren drei basische Salze. Wenn man eine verdünnte kochende Bleizuckerlösung mit einer kochenden Lösung von pikrinsalpeters. Ammoniak versetzt, so erhält man ein Gemenge zweier

---

* Vergl. Centralbl. 1841, S. 600.

** Wie schon MARCHAND, dessen Abhandlung wir in der vorigen Nummer gaben, auch fand.

D. Red.

Salze. Das eine ist hellgelb, krystallisirt in langen, glänzenden Blättchen, (schiefen rectangulären Prismen), ist etwas löslicher und leichter, detonirt durch den Schlag schwach. Es giebt bei 100° 3,6 p. c. Wasser und enthält 42,8 p. c. Bleioxyd, ist also = 2 $C_{12} H_4 N_6 O_{13}$, 3PbO, $3H_2O$. Das andre, schwerere, kaum ganz frei vom vorigen darzustellende, bildet kleine dunkelgelbe rhombische Tafeln, detonirt stärker als das vorige durch den Schlag, giebt bei 100° 1,6 p. c. Wasser und enthält 45,07 p. c. Bleioxyd. Die Formel $C_{12} H_4 N_6 O_{13}$, 2PbO, H_2O fordert 49,1 p. c. Bleioxyd. Wenn man pikrinsalpeters. Ammoniak mit Ammoniaküberschuss in eine verdünnte kochende Bleizuckerlösung giesst, so fällt ein dunkelgelbes, krystallin. Pulver nieder, welchem zum Theil das vorige Salz beigemengt ist. Es enthält kein Wasser, aber 69,66 p. c. Bleioxyd. Die Formel $C_{12} H_4 N_6 O_{13}$, 5 PbO verlangt 71,5 p. c. — Fällt man basischessigs. Blei durch pikrinsalpeters. Ammoniak, ro erhält man einen gelben, flockigen, durch den Schlag heftig detonirenden Niederschlag.

Die untersuchten Verbindungen der Phenylreihe wären also folgende:

Hypoth. Phenyl	$C_{12} H_{10} O$
Phenylhydrat	$C_{12} H_{10} O, H_2O$
Phenylhydrat mit Basen	$C_{12} H_{10} O, RO.$
Phenschwefelsäure	$C_{12} H_{10} O, H_2O + 2 SO_3.$
Chlorphenessäure	$C_{12} H_6 Cl_4 O, H_2O$
Clorphenissäure	$C_{12} H_4 Cl_6 O, H_2O$
Bromphenissäure	$C_{12} H_4 Br_6 O, H_2O$
Nitrophenessäure	$C_{12} H_6 (2 N_2O_4) O, H_2O$
Nitrophenissäure (Pikrinsalpetersäure).	$C_{12} H_4 (3 N_2O_4) O, H_2O.$

(*Ann. de Chim. et de Phys. trois. Sér. III.* 184, *Oct. p.* 195—228).

Untersuchungen über den Indigo von Laurent.

Wir geben im Folgenden die nun *in extenso* erschienene Untersuchung des Verf., deren Gleichzeitigkeit mit der Erdmann'schen bereits früher erwähnt wurde. Der Natur der Sache nach finden sich hier die meisten Körper wieder, welche schon von Erdmann beschrieben sind, aber auch manche neue.

Ein nach Berzelius gereinigtes, und dann noch in einer kleinen Retorte im *Vacuo* destillirtes Indigblau in deutlichen sechsseitigen, zweiflächig zugeschärften Prismen des rhombischen Systems, das aber an Aether

noch Spuren öliger und harziger Substanz abgab, enthielt 73,30 — 73,16 C, 3,88—3,91 H, wodurch die Formel von DUMAS abermals bestätigt wird.

Isatin wurde vom Verf. sowohl durch Chromsäure (nach FRITZSCHE bereitet, in wenig Wasser gelöst, allmälig dem gepulverten Indigblau unter Erwärmung zugesetzt, bis die blaue Farbe verschwunden ist), als durch Salpeters. dargestellt. In letzterm Falle nimmt man 1 Kilogr. guten käuflichen Indig, pulverisirt ihn, rührt ihn in einer grossen Porcellanschale mit W. zum dünnen Brei an, setzt die Schale über ein mässiges Feuer und fügt unter jeweiligem Umrühren allmälig gewöhnliche Salpetersäure zu, wobei Aufbrausen, aber fast keine Entwicklung rother Dämpfe Statt findet, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Dazu sind etwa 6 — 700 Gr. Salpetersäure nöthig. Man verdünnt nun die gelbe Flüssigkeit mit mehrern Litres Wasser, erhitzt zum Kochen, filtrirt rasch und lässt das Filtrat erkalten. Das Isatin setzt sich in kleinen röthlichen Wärzchen ab. Die Mutterlauge wird wieder mit dem Rückstande gekocht und diess 2 — 3mal wiederholt. Alles rohe Isatin bringt man dann in einen Trichter, der durch einige Glasstückchen verstopft ist, und wäscht es mit kaltem ammoniakhaltigem Wasser aus, wodurch eine braune harzige Masse gelöst wird. Zuletzt wäscht man mit reinem Wasser und krystallisirt das Isatin aus kochendem Alkohol mehrmals um. Man erhält circa 180 Gr. aus 1 Kil. Indig.

Vom Isatin giebt L. dieselben Eigenschaften an, wie ERDMANN. Die schönsten sechsseitigen orangerothen Nadeln erhält man nach L., wenn man das Isatin in mit Weingeist versetzter Kalilauge löst, in der Hitze durch Salzsäure fällt und erkalten lässt. Das Pulver der Krystalle ist gelbroth. Das Isatin ist geruchlos, luftbeständig. In der Hitze schmilzt es unter Verbrennung gelber Dämpfe, beim Erkalten erstarrt es zu einer nadelförmigen Masse, auf dem Platinblech verflüchtigt es sich zum Theil unzersetzt, in der Röhre hinterlässt es viel Kohle. Auf glühenden Kohlen verbreitet es denselben Geruch, wie Indigo. Chlor und Brom erzeugen Chlor- und Bibromisatin. Jod scheint nicht einzuwirken. Conc. Salpeters. löst das Isatin leicht auf, lässt es aber beim Erkalten zum Theil unverändert auskrystallisiren; erhitzt man zum Kochen, so tritt eine lebhafte Reaction und Entwicklung rother Dämpfe ein, man erhält zuletzt eine rothbraune, harzige, in Ammoniak lösliche, stickstoffhaltige Substanz, welche keine Pikrinsalpetersäure enthält. Wasser zieht Oxalsäure aus. Conc. Schwefels. löst das Isatin mit rothbrauner Farbe in der Hitze und wirkt zersetzend. Das Isatin löst sich in Kalilauge, ohne doch eine Säure zu sein.

Es besteht aus:

C	65,0	65,2	65,2	16 =	1200,0	65,5
H	3,6	3,5	3,5	10 =	62,5	3,4

N	9,5	9,5	9,5	2 =	177,0	9,6
O	21,9	21,8	21,8	4 =	400,0	21,5
	100,0	100,0	100,0		1839,5	100,0

Da sich im Isatin kein Wasser nachweisen lässt, so widerspricht es, als neutraler Körper, der frühern Ansicht LAURENT'S, nach welcher jedes durch Sauerstoffaufnahme ohne alle Abscheidung von Wasserstoff entstandene Produkt eine Säure ist.

Isatinsäure. Ueber die Bildung dieser Säure gilt ganz das von ERDMANN Angeführte. — Das Barytsalz stellte der Verf. durch Kochen von Barytwasser mit Isatin dar. Es bildet in W. und Alkohol sehr schwerlösliche Schüppchen. Bei 140—150° getrocknet enthält es 33,07 p. c. Baryt. — Das Silbersalz, durch Vermischen kochender Lösungen von isatins. Kali und salpeters. Silber bereitet, ist löslich und in gelben Prismen krystallisirbar. Es besteht aus:

C	35,22	16 =	1200	35,25
H	2,48	12 =	75	2,21
N		2 =	177	5,20
O		5 =	500	14,69
AgO	41,24	1 =	1451	42,65
			3403	100,00

Das isatins. Kali wird gefällt: gar nicht von den Chlorüren von Strontium, Calcium, Magnesium, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Quecksilber, von Alaun; nur bei conc. Lösungen von Chlorbaryum und salpeters. Silber, essigsaurem Blei (gelb, allmälig roth werdend); braun von Eisenchlorid, gelb von salpeters. Quecksilberoxydul, orangegelb, schnell scharlachroth werdend, von salpeters. Uranoxydul.

Chlorisatinas. So nennt L. das Chlorisatin, welches er durch Behandlung des in W. zertheilten Isatins mit Chlorgas, bis es orangeroth geworden war und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol darstellte. Es ist dem Isatin isomorph. Ueber die Eigenschaften wird nichts Neues beigebracht. Die Analyse gab:

C	53,38	53,05	53,17	16 =	1200	52,88
H	2,33	2,33	2,38	8 =	50	2,25
N	7,80			2 =	177	7,79
Cl	19,10			2 =	442	19,47
O	17,39			4 =	400	17,61
	100,00				2269	100,00

Der Verf. glaubte, es werde sich wohl im Anfange der Behandlung von Indigblau mit Chlor Isatin bilden; bei einem Versuche, wo die Chlorbehandlung abgebrochen wurde, als noch etwas Indigblau unzersetzt war, gelang es

jedoch nicht, aus dem gebildeten Chlorisatinas durch öftere Krystallisation aus Alkohol Isatin abzuscheiden.

Chlorisatinassäure. Nichts Neues. Das Silbersalz enthält 37,5 p. c. Silberoxyd. Die Clorisatinsäure ist also $= C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Cl_2\ O_5$.

Chlorisatines = Erdmann's Bichlorisatin. Wurde nach Erdmann dargestellt. Die Analysen gaben 45,5—45,68 C, 1,52—1,58 H, die Formel $C_{16}\ H_6\ N_2\ Cl_4\ O_4$ fordert 44,47 C, 1,40 H.

Bromisatines (Bibromisatin), wurde dargestellt durch Uebergiessen von Isatin mit Brom, so lange sich noch Bromwasserstoffs. entwickelte, und Krystallisiren aus kochendem Alkohol. Es ist schön orangeroth und bildet gerade vierseitige Prismen. Die Analysen gaben 31,57—31,97 C, 1,13—1,19 H; die Formel $C_{16}\ H_6\ N_2\ Br_4\ O_4$ fordert 31,83 C, 1,00 H.

Isathyd (ist dem Isatyd Erdmann's gleich). Wenn man Isatin in heissem Alkohol löst, zu der Lösung etwas Schwefelwasserstoffammoniak setzt und dann in einer verschlossenen Flasche hinstellt, ss scheiden sich graulichweisse Schüppchen ab. Wirft man diese auf ein Filter und wäscht sie mit Alkohol, dann aber mit Schwefelkohlenstoff, um beigemengten Schwefel (in octaëdrischen Kryställchen) zu entfernen, so hat man dann eine graulichweise, geschmack- und geruchlose, in W. unlösliche, in heissem Alkohol und Aether wenig lösliche, und beim Erkalten in mikroskopischen Schüppchen (schiefen rectangulären Prismen) krystallisirende Substanz, die beim Erhitzen weich und braunviolett wird, weiterhin sich zersetzt und dann einen aus Alkohol in braunrothen Prismen, die in Kali löslich sind und daraus durch Säuren flockig gefällt werden, krystallisirenden Körper giebt. Von kochender Salpeters. wird sie zersetzt, es bildet sich erst ein violettes Pulver, welches später sich wieder auflöst, worauf bei Verdünnung gelbe Flocken niederfallen. Durch Kali wird das Isathyd auf eigenthümliche Weise verändert. Es besteht aus:

C	65,45	65,11	16	=	1200	64,80
H	4,08	4,13	12	=	75	4,05
N	9,50	9,50	2	=	177	9,55
O	20,97	21,26	4	=	400	21,60
	100,00	100,00			1852	100,00.

Die abweichenden Resultate Erdmann's erklärt der Verf. dadurch, dass E. ein bei 110° getrocknetes Isathyd analysirte, während sich doch das Isathyd schon bei 100° färbt; wahrscheinlich haben auch die bei der Bereitung angewendeten Quantitäten von Schwefelwasserstoffammoniak Einfluss auf die Reinheit des Produkts.

Sulfesathyd* (ERDMANN'S Sulfisatin). Wenn man durch eine concentrirte und kochende alkoholische Isatinlösung Schwefelwasserstoffgas leitet, so wird die Lösung gelb und es bildet sich ein krystallinischer Absatz — der aus Schwefelkryställchen und Isathyd besteht. Giesst man dann die alkoholische Lösung in Wasser, so entsteht ein gelblichgrauer flockiger Niederschlag. Dieser ist nach dem Trocknen ein geschmack- und geruchloses Pulver, das sich in kochendem Wasser nur erweicht, ohne sich zu lösen, in heissem Alkohol und Aether leicht löslich, aber nicht krystallisirbar ist. Beim Erhitzen in der Röhre bläht er sich auf, man erhält Schwefelwasserstoff, ein braunes Oel, ein nadelförmiges Sublimat, und viel Kohlerückstand. Brom wirkt lebhaft ein. Kali, auch Ammoniak wirken zersetzend. Schwefels. löst die Substanz in gelinder Wärme auf, Wasser fällt nichts aus der Lösung, Kali färbt sie grün. Kochende conc. Salpeters. löst die Substanz unter Zersetzung und Aufblähen auf; Wasser fällt aus der Lösung gelbe Flocken. War die kochende Salpeters. mit Wasser verdünnt, so bläht sich die Substanz auch auf unter Entwicklung rother Dämpfe; übergiesst man sie nach einigen Minuten mit Alkohol, so löst dieser eine röthliche, in W. unlösliche, in Alkalien lösliche und daraus durch Säuren fällbare Substanz auf, während eine andre Substanz ungelöst bleibt, die sich ebenfalls in Kali löst; Säuren fällen aus dieser letztern Lösung einen weissen Körper, der mit Ammoniak eine weisse, krystallinische, in W. unlösliche Verbindung bildet. Die salpeters. Lösung des Sulfesathyds enthält Schwefels. aber keine Oxalsäure. — Die Analyse wurde mit einem von freiem Schwefel möglichst freien Produkte angestellt; man verfuhr nämlich bei der Bereitung wie oben, wartete aber 8 Tage, ehe man durch Wasser fällte, und verfuhr bei der Fällung so, dass man erst einige Tropfen W. zusetzte, den entstehenden Niederschlag beseitigte, und nun erst das Uebrige niederschlug. Die Analysen gaben jetzt:

C	57,95	57,32	16 =	1200	58,4
H	3,82	3,80	12 =	75	3,7
N			2 =	177	9,8
O			2 =	200	8,6
S	20,10		2 =	402	19,5
				2054	100,0

Man sieht, dass immer noch etwas Schwefelüberschuss da ist. Diese Beimengung überschüssigen Schwefels erklärt wohl auch die abweichenden Re-

* Wenn Schwefel, Amid, Imid u. s. w. den Sauerstoff einer Verbindung ersetzen, so bildet der Verf. die Namen so, dass ebenfalls der Vokal den Grad der Substitution andeutet; aber er stellt den Vokal an eine andre Stelle, z. B. Sulfasatin, Sulfesatin, Amasatin, Imesatin, Imisatin etc.

sultate ERDMANN'S. Nach ERDMANN'S Formel hätte bei der Darstellung keine Abscheidung von Schwefel Statt finden können. Es scheidet sich aber allemal auf jedes Aeq. gebildeten Sulfosathyds 1 Aeq. Schwefel (oder 10,85 p. c. des angewendeten Isatins) ab. In einem Versuche wog der Schwefelabsatz 15 p. c. des Isatins, er war aber, wie erwähnt, mit Isathyd gemengt. Durch Oxydation desselben, Bestimmung der Schwefels. u. s. w. erhielt man 9,5 p. c. vom Gewichte des Isatins an Schwefel.

Chlorisathydas (Chlorisatyd). L. stellte diese Verbindung nach ERDMANN (durch Behandlung von Chlorisatin mit Schwefelwasserstoff) dar, erhielt aber ein ganz andres, viel Schwefel enthaltendes Produkt. ERDMANN hat bekanntlich neuerdings die Analyse dieses für Chlorisatyd gehaltnen Körpers wiederholt und nur Schwefel, keinen Sauerstoff (41,7 C, 2,4 H, 31,1 S) darin gefunden. Er giebt jetzt die Formel $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 S_5$ (welche 41,6 C, 2,1 H, 34,6 S fordert). E. nennt diesen Körper jetzt bekanntlich Sulfochlorisatin. L. findet die Formel $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 S_4$, welche ganz dem Chlorisatyd entspricht, und 44,7 C, 2,3 H, 30,0 S verlangt, zweckmässiger. Die Analyse hätte dann einen Schwefelüberschuss gegeben; E. sagt ausdrücklich, der N. sei mit Schwefel gemengt gewesen.

Das eigentliche Chlorisatyd wurde nun durch Schwefelwasserstoffammoniak nach ERDMANM dargestellt. Die Analyse gab 52,03 C, 2,80 H, 7,56 N, was der Formel $C_{16} H_{10} Cl_2 N_2 O_4$, die 52,6 C, 2,7 H, 7,7 N, 19,4 Cl, 17,6 O fordert, genügend entspricht. Also Chlorisatinas + 2 H. Chlorisathydas verhält sich zu Chlorisatinas wie Isathyd zu Isatin.

Einwirkung des Kali auf Isathyd und Sulfesathyd. Die hier zu erwähnenden Verbindungen sind z. Th. zersetzbar und ihre Darstellung hängt von Bedingungen ab (Concentration der Kalilauge, Temperatur etc.), die der Verf. noch nicht allseitig erörtert hat; man ist daher nicht immer sicher, sie auch wirklich zu bekommen, wenigstens im reinen Zusande.

Sulfasathyd. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Sulfasathyd tropfenweise mit Kalilauge, so wird die Flüss. roth und lässt einen weissen, krystallinischen Körper fallen. Ammoniak wirkt ähnlich. Wäscht man nach 24 Stunden den abfiltrirten Niederschlag mit kochendem Alkohol aus, so hat man ein durch die Gegenwart kleiner Mengen des später zu beschreibenden Indins schwach rosenroth gefärbtes Pulver. Im reinen Zustande ist das Sulfasathyd weiss, geruch- und geschmacklos, krystallinisch, in W. unlöslich, in kochendem Alkohol und Aether wenig löslich (beim Erkalten in friren rectangulären Schüppchen anschiessend); in der Hitze schmilzt es, wird roth und zersetzt sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, rosenrothem Oel, nadelförmigem Sublimat und Hinterlassung voluminöser

Kohle. Von kochender Salpetersäure wird es in ein violettes Pulver verwandelt, von Aetzkali weiter zersetzt. Es besteht aus:

C	61,70	61,5	16	61,44
H	3,90	4,0	12	3,84
N	9,24		2	9,06
O	14,12		3	15,36
S	11,04		1	10,30
	100,00			100,00

Indin. Um diese, den vorigen Körper begleitende Substanz rein zu erhalten, übergiesst man festes Sulfesathyd in einem Mörser mit so viel Kalilauge, dass ein Teig entsteht, welchen man längere Zeit reibt, und dem man zuweilen noch einige Tropfen conc. Kalilauge zusetzt. Wird nach 5—6 Minuten die Farbe rosenroth, so fügt man unter stetem Reiben allmählig Alkohol zu, und fährt damit so lange fort, bis die Flüssigkeit dunkelrosenroth erscheint. Nun verdünnt man mit mehr Alkohol, filtrirt, wäscht mit Alkohol und zuletzt mit Wasser aus. Zuweilen enthält das Indin noch kleine weisse Theilchen von Sulfasathyd. Dann verdrängt man das Wasser durch Alkohol, lässt abtropfen, nimmt das Indin vom Filter und übergiesst es in einer Schale mit heisser conc. Kalilauge. Das Indin löst sich auf und beim Erkalten erstarrt die Lösung zu schwarzen Nadeln. Man giesst abs. Alkohol darauf und decantirt die Lösung mit einer Pipette. Die Krystalle wäscht man erst mit Alkohol, dann mit verdünnter Salzs., zuletzt mit W., dabei zerfallen sie wieder in rothes Pulver. War die Kalilauge zu heiss, so wird das Indin zerstört. Löst man die schwarzen Krystalle in absolutem Alkohol mit Hülfe der Wärme und zersetzt die kochende Lösung durch Salzs., so schlägt sich das Indin in ganz feinen Nädelchen nieder. — Das reine Indin ist dunkel rosenroth, in W. gar nicht, in Alkohol und Aether äusserst wenig löslich. In der Hitze bläht es sich bei beginnendem Schmelzen auf, giebt ein nadelförmiges Sublimat und hinterlässt viel Kohle. Kochende Salpeters. wirkt zersetzend unter Bildung rother Dämpfe, später löst sich auch das Zersetzungsprodukt wieder auf. Schwefelsäure löst das Indin ohne Zersetzung mit rother Farbe. Durch Brom wird das Indin violett gefärbt (Bromindin Erdmann's). Ammoniak wirkt nicht ein, wohl aber Kali unter gewissen Bedingungen. — Das Indin ist dem weissen Indig isomer und Erdmann's violettem Chlorindin analog. Es besteht aus:

C	71,55	72,00	71,20	16 =	1200	72,64
H	4,65	4,50	4,70	12 =	75	4,68
N	11,00	11,00	11,00	2 =	177	10,70
O	12,80	12,50	13,10	2 =	200	11,98
	100,00	100,00	100,00		1652	100,00

Es ist = Sulfesathyd minus 2 S. Die vom Indin getrennte Lösung entwickelt mit Salzs. Schwefelwasserstoff. Man erhält es auch zuweilen durch Behandlung von Sulfasathyd (dann giebt die Flüssigkeit mit Salzs. zwar auch Schwefelwasserstoff, setzt aber zugleich Schwefel und eine röthliche Substanz ab), selbst von Isathyd mit Kali; im letztern Falle bildet sich zugleich isatins. Kali. Endlich bildet es sich auch bei starker Erhitzung des unten zu beschreibenden Hydrindins. — Das violette Chlorindin ERDMANN's C_{16} H_{10} Cl_2 N_2 O_2 würde ein Chlorindinas sein.

(Schluss folgt.)

Beiträge zur analytischen Chemie, von BERZELIUS u. ULLGREN.

Bei Mineral- und Wasseranalysen ist es häufig eine grosse Schwierigkeit, aus den Chlorüren von Alkalien, die bestimmt werden sollen, die letzten Spuren von Talkerde zu entfernen. Dieses geschieht nach BERZELIUS sehr leicht, wenn man die concentrirte Lösung mit Quecksilberoxyd behandelt und damit eintrocknet. Das Chlormagnesium verwandelt sich in Talkerde und Quecksilberchlorid, welches sich mit den alkalischen Chlorüren zu einem Doppelsalz verbindet. Die Masse wird aufs Neue aufgelöst, filtrirt, zur Trockne verdunstet und zur Verflüchtigung des Quecksilberchlorids erhitzt. Die Talkerde wird wieder erhalten, wenn man davon das ungelöste Quecksilberoxyd durch Glühen verflüchtigt hat. Es verdient versucht zu werden, ob nicht auch Kalkerde und Talkerde auf dieselbe Weise von einander geschieden werden können.

Im Allgemeinen bedient man sich in der analytischen Chemie zu wenig der Quecksilberpräparate, mit denen doch häufig vollständige Scheidungen ausgeführt werden können, wobei das Quecksilber sich durch Glühen verflüchtigen lässt. VAUQUELIN's sinnreiche Methode, die Chromsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zu fällen und den Niederschlag zu glühen, kann in mehreren ähnlichen Fällen mit vielem Vortheil angewandt werden, z. B. zur Bestimmung der Wolframsäure und Antimonsäure, welche sonst so schwierig in einer solchen Gestalt geschieden werden können, dass sich ihr Gewicht bestimmen lässt. Hat man eine Lösung derselben in Alkali, so sättigt man sie mit verdünnter Salpetersäure bis zur anfangenden Fällung, und fällt sie dann mit salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, worauf selbst ein wenig von dem Oxydulsalz mit Ammoniak ausgefällt werden kann, der grössern Sicherheit wegen, was jedoch gewöhnlich nicht erforderlich ist. Der gewaschene Niederschlag lässt beim Glühen Wolframsäure und antimonige Säure zurück.

Die Angaben, welche wir über die Scheidung des Zinks von Kobalt und Nickel haben, geben in quantitativer Hinsicht unbefriedigende Resultate. Kalihydrat löst Zinkoxyd aus der Verbindung auf, aber nicht vollständig, man kann die verbundenen Oxyde mit Kalilauge kochen, jedesmal mit einer gleichen Quantität, und jedesmal zieht sie eine kleinere Quantität Zinkoxyd aus, als das vorhergehende Mal, aber immer bleibt ein Kobaltoxyd oder Nickeloxyd zurück, welches vor dem Löthrohr mit Soda auf der Kohle einen deutlichen Zinkbeschlag giebt. Durch Erhitzung in einem Strome von Salzsäuregas bis zum anfangenden Glühen bekommt man ein passabeles Resultat, es destillirt Chlorzink über, aber das zuletzt übergehende zieht sich ins Grüne und das Chlornickel wird dennoch nicht zinkfrei. Ausserdem ist dieses nun unlöslich in Wasser und Säuren, und bedarf dazu einer mehrtägigen Einwirkung. Aber es kann leichter zersetzt werden durch Vermischung mit kohlensaurem Natron, Verdunstung bis zur Trockne und gelinde Glühung.

Berzelius hat folgende Methode zur vollständigen Abscheidung des Zinkoxyds aufgefunden, welche vollkommen ihrem Zwecke entspricht. Der grösste Theil des Zinkoxyds wird mit kaustischem Kali ausgekocht und aus diesem wieder abgeschieden. Das Ungelöste wird anfangs mit kaltem und darauf mit kochendem Wasser gewaschen, bis aller Kaligehalt ausgezogen worden ist. Darauf wird das Oxyd geglüht, gewogen, in einem Porcellantiegel mit pulverisirtem reinen Zucker (der beim Verbrennen keine Asche zurücklässt, weshalb er aus einer Lösung in Alkohol umkrystallisirt sein muss) gemengt und der Zucker durch vorsichtige Erhitzung verkohlt. Dann setzt man den Tiegel mit seinem Deckel in ein Bad von Magnesia in einen grösseren, ebenfalls bedeckten, Thontiegel und erhitzt in einem Windofen bis zu der stärksten Hitze, die der Ofen zu geben vermag, eine Stunde lang. Berzelius hat dabei einen tragbaren Luhme'schen Ofen angewandt. Unter diesen Umständen werden die Metalle reducirt, Nickel und Kobalt bleiben mit Kohle verbunden zurück und das Zink raucht vollständig weg. Die zurückbleibenden Metalle werden in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung in einem gewogenen Platintiegel im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand stark geglüht und gewogen. Der Verlust an Gewicht ist das weggetriebene Zinkoxyd. Eine Hauptbedingung für diese Methode ist das vorhergehende vollständige Auswaschen des Oxyds, weil, wenn es kalihaltig ist, das Kali auf die Glasur des Porcellantiegels einwirkt. Aus dem geglühten Oxyd kann dann mit kochendem Wasser eine Spur Kali ausgezogen werden. Man thut daher immer gut, das gemischte Oxyd, nachdem es ausgewaschen und geglüht worden ist, mit kochendem Wasser auf einen Kaligehalt zu prüfen, welcher dann ausgezogen werden kann, bevor es zu der Glühungsprobe gewogen wird.

Einer anderen Methode hat sich Ullgren bedient. Er fällt die gemischten und aufgelösten Oxyde von Nickel, Kobalt und Zink, die vorher von Erden und anderen Metalloxyden befreit worden sein müssen, mit kohlensaurem Natron, verdunstet sie damit bis zur Trockne und erhitzt den Rückstand gelinde, so dass davon durch Wasser mit dem kohlensaurem Natron nichts weiter aufgelöst wird. Die Oxyde werden gesammelt, gewaschen, gewogen und in einer, an einem Barometerrohr ausgeblasenen Kugel mittelst Wasserstoffgas reducirt, aber bei nur anfangender Glühhitze; so bald die Bildung von Wasser aufhört, lässt man die reducirte Masse in einem fortfahrenden Strome von Wasserstoffgas erkalten. Jetzt wird das Rohr an einem Ende zugeschmolzen und mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak gefüllt, verkorkt und 24 Stunden lang in gelinder Wärme gelassen, z. B. bei + 40°. Das Zinkoxyd, welches auf diese Weise nicht reducirt worden ist, löst sich in dem kohlensaurem Ammoniak vollkommen auf, und das Nickel, so wie Kobalt, welche nun zinkfrei zurückgeblieben sind, werden mit kohlensauren Ammoniak gewaschen. Die Ammoniaklösung lässt beim vorsichtigen Verdunsten das Zinkoxyd zurück, welches geglüht und gewogen wird. Nickel und Kobalt werden in Salpetersäure aufgelöst und auf die gewöhnliche Weise geschieden. Zu diesem Versuche ist es erforderlich, dass das Oxyd, welches zur Reduction angewandt wird, fein vertheilt sei, so dass alles Zinkoxyd von dem kohlensauren Ammoniak berührt wird; ist es dieses nicht, so muss es vorher zum feinsten Pulver gerieben werden.

Ullgren scheidet die Oxyde des Nickels und Kobalts von Talkerde auf folgende Weise: die gemeinschaftliche Auflösung wird durch ein Gemisch von unterchlorigsaurem Kali und Kalihydrat gefällt. Dadurch fallen Kobalt und Nickel als Superoxyde nieder, vermischt oder verbunden mit Talkerdehydrat. Der Niederschlag wird wohl ausgewaschen und bei + 30° bis 40° noch feucht mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, die man im Ueberschusse hinzusetzt, digerirt. Dabei bildet sich ein Doppelsalz von $MgCl + 3HgCl$ und die Talkerde wird aufgelöst, während eine entsprechende Quantität von basischem Quecksilberchlorid ausgefällt wird. Die Lösung und das Waschwasser werden in einem gewogenen Porcellantiegel zur Trockne verdunstet, darauf das Quecksilberchlorid durch Erhitzung ausgetrieben und der Rückstand mit reiner Salpetersäure übergossen, welche im Wasserbade abgedunstet wird unter Entwicklung von Chlor und Stickoxyd. Die dabei zurückbleibende salpetersaure Talkerde wird nun geglüht und gewogen. Die Oxyde von Nickel und Kobalt werden zur Abscheidung des Quecksilbers geglüht und auf gewöhnliche Weise geschieden.

Ullgren scheidet ferner Mangan von Nickel und Kobalt auf folgende Weise: die gemeinschaftliche Auflösung dieser Oxyde wird mit unterchlorig-

aurem Kali und Kalihydrat gefällt, wobei sie als Superoxyde niederfallen. Ein wenig Mangan bleibt als Säure in der Lösung zurück, welches durch Vermischung der abfiltrirten Lösung mit Alkohol oder Ammoniak und Kochen mit Leichtigkeit ausgefällt wird. Die gewaschenen Superoxyde werden dann in einem Platingefässe in reiner, vollkommen kieselsäurefreier, aber verdünnter Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, die Lösung mit kaustischem Ammoniak im Ueberschusse versetzt und das Gemisch bis nahe zum Kochen erhitzt. Bei der Auflösung in Fluorwasserstoffsäure entwickelt sich Sauerstoffgas aus den Superoxyden von Nickel und Kobalt, und ein Theil des gelösten Manganfluorids wird in Mangansuperfluorid verwandelt. Das Ammoniak reducirt beim Erhitzen sowohl dieses, als auch eine Portion Kobaltfluorid, so dass Manganoxyd allein gefällt wird und Kobalt- und Nickelfluorür sich in der Ammoniakflüssigkeit auflösen. Die Methode erfordert, dass man mit einem Trichter von reinem Silber versehen sei, zur Filtrirung der Lösung und Auswaschung des Manganoxyds, so wie auch, dass man das Durchgehende in einem Gefässe von Platin aufsammele, weil Glas und Porcellan nicht angewandt werden können. Das Manganoxyd soll auf diese Weise frei von einer Einmischung von Nickel und Kobalt erhalten werden. Die Lösung in Ammoniak wird verdunstet, das Fluor durch Schwefelsäure ausgetrieben, u. s. w.

Ullgren giebt an, dass Blei und Wismuth mit Leichtigkeit auf die Weise geschieden werden können, dass man die mit kohlensaurem Ammoniak gefällten Oxyde in Essigsäure auflöst und in diese Auflösung gewogenes, reines, ausgewalztes und an der Oberfläche völlig metallisches Blei stellt, so dass dieses gegen den Zutritt der Luft genau von der Flüssigkeit bedeckt wird. Das Gefäss wird verschlossen und einige Stunden lang hingestellt. Das Blei scheidet das Wismuth metallisch aus, welches niederfällt. Sobald alle Ausscheidung aufgehört hat, wird das auf dem Bleistreifen sitzende Wismuth abgespült und der Bleistreifen getrocknet und gewogen. Das Wismuth wird auf ein Filtrum genommen, mit gekochtem und wieder erkaltetem destillirten Wasser gewaschen, in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand geglüht und als Wismuthoxyt gewogen. Die Bleilösung wird mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen, geglüht und gewogen. Der Gewichtsverlust des angewandten metallischen Bleis weist aus, wie viel Bleioxyd von diesem hinzugekommen ist. (*Berzelius Jahresbericht XXI. Heft 2. p.* 142—149).

Kleinere Mittheilungen.

Brocchieri's Aqua styptica ist nach Fauré nichts weiter, als das destillirte Wasser eines harzigen Holzes (eine wässrige Auflösung von Ter-

pentinöl); man kann es ganz gut nachahmen, wenn man zerschnittenes und zerstossenes Fichtenholz mit seinem doppelten Gewichte Wasser 12 Stunden macerirt, und dann ein dem Holze gleiches Gewicht Wasser abzieht. Man lässt das Wasser 24 Stunden stehen und nimmt dann das abgeschiedne ätherische Oel ab. Das Wasser ist trübe, riecht schwach nach Terpentinöl und muss vor dem Gebrauche jedesmal umgeschüttelt werden. Die blutstillenden Wirkungen sollen ausserordentlich sein, werden sich aber wohl eben so wenig in dem gepriesenen Umfange bestätigen, als diess beim Kreosotwasser *(Aqua Binelli)* der Fall gewesen ist. (*Journal de méd. et chir. prat.* 1841. *Aout.*).

Fällung von Arseniksäure und Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff. Wenn nach WOEHLER Zinkoxyd und Arseniks. gleichzeitig in einer überschüssigen Mineralsäure aufgelöst sind und man leitet Schwefelwasserstoff hinein, so ist der gelbe Niederschlag trotz des grössten Säureüberschusses $Zn\,S + As_2\,S_5$ und alles Zink wird mit niedergeschlagen. Reducirt man aber vorher die Arseniks. durch schweflige S. zu arseniger S., so fällt Schwefelwasserstoff das Arsen allein als $As_2\,S_3$ ohne alle Beimischung von Schwefelzink. *(BERZELIUS Jahresbericht. XXI. Heft* 2. *pag.* 150*)*.

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

23. April 1842. №. 17.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Untersuchungen über den Indigo von Laurent.
(Schluss.)

Indinsäure. Die schwarzen Krystalle, welche sich bei Behandlung von Indin mit conc. Kalilauge bilden, sind indins. Kali. Dieses Salz wird schon von Wasser leicht unter Bildung von Indin zersetzt; schneller noch durch Säuren. Alkohol löst es wenig und zersetzt es bei fortdauerndem Waschen ebenfalls. An der Luft wird es allmälig rosenroth. Die Analyse gab sehr verschiedene Mengen von Kali, je nach dem Grade des Auswaschens mit Alkohol. Warscheinlich ist die Indins. der Isatins. analog, also $C_{16} H_{14} N_2 O_3$.

Hydrindin. Uebergiesst man Sulfasathyd mit Kalilauge, so löst sich letzteres unter Erwärmung auf; beim Erkalten erhält man blassgelbe, kurze Prismen von Hydrindin; zuweilen erstarrt auch Alles zu einer Masse seiden artiger Nadeln, die Kali und Hydrindin enthalten. Aus letztern wird das Hydrindin schon durch Waschen mit Wasser befreit. Zuweilen bildet sich auch Indin bei Behandlung des Sulfasathyds mit Kali. — Wenn man Indin mit conc. Kalilauge etwas stark und lange erhitzt, so verschwindet die schwarze Farbe und man erhält ebenfalls hydrindins. Kali. — Behandelt man Isathyd mit Kali und etwas Alkohol, so löst es sich auf; versetzt man die rosenrothe Lösung mit Salzs. und verdunstet, so wird sie gelb. Beim Erkalten setzt sich dann ein Gemenge von Isatin und Hydrindin ab, welches man durch kochenden Alkohol trennt. Zuweilen bildet sich im letztern Falle auch indins. Kali; oder man erhält durch Fällung der Lösung des Isathyds

in alkoholischer Kalilauge erst keinen Niederschlag, aber beim Abdampfen setzt sich ein schmutzigrosenrothes Oel ab, aus dem Salzsäure Isatin abscheidet. — Das Hydrindin bildet durchsichtige, blassgelbe, in W. unlösliche, in kochendem Alkohol wenig lösliche, kurze, vierseitige, durch Kantenabstumpfung sechsseitige Prismen, welche durch kochende Salpeters. in ein violettes Pulver verwandelt, von Schwefels. unverändert gelöst werden. Es besteht aus:

C	70,0	70,20	69,2	16 =	1200	70,25
H	4,8	4,85	4,9	13 =	81	4,78
N	10,7	10,70	10,7	2 =	177	10,36
O	14,5	14,25	15,2	$2\frac{1}{2}$ =	250	14,61
	100,0	100,00	100,0		1708	100,00

Es ist also Indin + $\frac{1}{2}$ aq. Wenn man es erhitzt, bis zu anfangendem Schmelzen, so wird es braunviolett und geht ganz in Indin über. Doch ist die erforderliche Temperatur zu hoch, als dass man das Hydrindin wie ein reines Hydrat des Indins ansehen könnte. — Uebergiesst man Hydrindin mit Kalilauge und erwärmt, so löst es sich auf. Beim Erkalten setzt sich hydrindins. Kali ab; dieses löst sich in Alkohol; die alkoholische Lösung wird durch W. voluminös gefällt, der N. aber setzt sich beim Auswaschen sehr zusammen, indem er wieder zu Hydrindin wird. Löst man dieses in grossem Kaliüberschusse, so wird das Salz nicht mehr durch W., wohl aber durch Salzs. zersetzt. Das hydrindins. Kali erlaubte ebenso wenig eine genaue Bestimmung des Kaligehaltes, wie das indinsaure, dem es offenbar analog ist.

Nitrindin bildet sich, wenn man Indin mit Salpeters. kocht. Es bildet ein violettes Pulver, welches sich bei längerer Behandlung mit Salpetersäure wieder auflöst, so dass eine gelbe Flüssigkeit entsteht, aus der Wasser nur noch eine geringe Menge eines gelben Körpers fällt. Man wäscht das Nitrindin mit Wasser, dann mit kochendem Alkohol und Aether. — Es bildet sich auch bei Behandlung des Hydrindins, vielleicht auch des Isathyds und Sulfasathyds mit Salpetersäure. — Das Nitrindin ist ein glänzend violettrothes Pulver. In verschlossnen Gefässen erhitzt zersetzt es sich rasch mit Hinterlassung von Kohle. In W. löst es sich gar nicht, in Alkohol und Aether sehr wenig. Von Salpeters. wird es zersetzt. Ammoniak wirkt nicht ein. Kali löst es mit dunkelbrauner Farbe; Salzs. scheint aus der Lösung unverändertes Nitrindin zu fällen. Hat man jedoch die Lösung gekocht, so ist der Niederschlag gelb und flockig. Das Nitrindin besteht aus:

C	52,43	51,85	16 =	1200	52,08
H	2,52	2,52	8 =	50	2,20

N	15,50	15,50	4 =	354	15,40
O	29,55	30,13	7 =	700	30,32
	100,00	100,00		2304	100,00

Hiernach wäre an die Stelle von 4 H N_2 O_5 getreten, oder vielmehr O, N_2 O_4 also C_{16} (H_8, O, N_2 O_4) N_2 O_2.

Einwirkung des Broms auf Sulfasathyd u. s. w. Uebergiesst man Sulfasathyd mit Brom, so entwickelt sich Bromwasserstoff und Bromschwefel, man erhält eine weiche braune Masse, aus der Aether, ein Harz und eine krystallin. orangegelbe Substanz — welche weder Bromisatinas noch Bromisatines ist — auszieht, dagegen ein schwärzlich violettes Pulver zurücklässt. Letzteres scheint Erdmann's Bibromindin zu sein. — Erhitzt man diesen Körper zwischen zwei Platindeckeln, so erhält man eine voluminöse Kohle, die sich mit glänzenden kupferrothen Blättchen, welche im durchfallenden Lichte violett erscheinen, bedeckt haben. In Alkohol und Aether löst es sich wenig. Durch conc. Kalilauge wird es schwärzlich; verdünnt man mit W. und kocht, so erhält man eine gelbliche Lösung, die durch Säure gelb gefällt wird. Behandelt man es aber mit einem Stück Aetzkali und Alkohol, so erhält man beim Kochen eine schwarzrothe Lösung, aus welcher Wasser und Säuren die unveränderte Substanz fällen. — Lässt man Brom auf Indin wirken, so erhält man unter Bromwasserstoffentwicklung dieselbe Substanz. Diese ist daher wahrscheinlich = C_{16} H_8 Br_4 N_2 O_2.

Nach den bisherigen Daten versucht L. nun zu erklären, was eigentlich bei dem von Erdmann beobachteten Verhalten des Chlorisathydas (Chlorisathyd) und Chlorisathydes (Bichlorisathyd) zu Kali vorgeht, indem er diese Vorgänge mit dem Verhalten des Isathyds zu Kali parallelisirt. Aus 3 Isathyd entsteht Isatin 2 (C_{16} H_{10} N_2 O_4) + [Indin C_{16} H_{12} N_2 O_2 + 2 H_2 O] (oder Hydrindin + $1\frac{1}{2}$ aq.);
aus 3 Chlorisathydas entsteht Chlorisatinas 2 C_{16} H_8 Cl_2 N_2 O_4 + [Chlorindinas (Chlorindin) C_{16} H_{10} Cl_2 N_2 O_2 + 2 aq] (oder ein Chlorhydrindines, welches dann die b Chlorisatinsäure Erdmann's sein würde, + $1\frac{1}{2}$ aq);
aus 3 Chlorisathydes entsteht Chorisatines 2 C_{16} H_6 Cl_4 N_2 O_4 + [Chlorindines (Bichlorindin) C_{16} H_8 Cl_4 N_2 O_2 + 2 aq] (oder ein Chlorhydrindines, welches dann + H_2 O, Erdmann's b Bichlorisatinsäure, die L. für C_{16} H_{11} Cl_4 N_2 $O_{3\frac{1}{2}}$ hält und Chlorhydrindinessäure nennt, geben würde, + $\frac{1}{2}$ aq.).
Die Reaction von Kali auf Bromisathyd (Bromisathydes) und Bibromisathyd (Bromisathydes) würde dann ganz analog sein und aus letzteren auch das beschriebne Bromindines (Bibromindin) entstehen.

Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin u. s. w. Je nach der Concentration des Ammoniaks und dem Lösungsmittel des Isatins entstehen aus der gegenseitigen Einwirkung dieser beiden Körper sehr verschiedene Produkte; stets schwierig zu trennende Gemenge, aus denen indessen wenigstens das vorwaltende Produkt leicht rein erhalten werden kann. Alle diese Körper sind Isatin, dessen Sauerstoff zum Theil durch Amid oder Imid ersetzt ist.

Imesatin. Man bereitet eine gesättigte Lösung von Isatin in kochendem absol. Alkohol, setzt selbst einen keinen Ueberschuss Isatin zu und leitet durch die heisse Lösung trocknes Ammoniakgas, bis es nicht mehr absorbirt wird. Dabei löst sich der Isatinüberschuss auf. Man lässt nun ruhig stehen. Es setzen sich gelbbraune Krystalle, zuweilen mit einem andern, gelben, glänzenden, krystallin. Pulver gemengt, ab. Um letztere Beimengung möglichst zu vermeiden, decantirt man. Uebrigens sind die Krystalle löslicher in Alkohol, als die Schüppchen und können dadurch getrennt werden. — Das reine Imesatin bildet dunkelgelbe, geruch- und geschmacklose, gerade vierseitige Prismen, welche in kochendem Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich sind. In der Hitze schmilzt es, bläht sich auf und zersetzt sich, wobei Ammoniak, ein weisses und sin röthliches krystallin. Sublimat entwickelt wird und viel Kohle zurückbleibt. In salzsäurehaltigem Alkohol löst es sich leicht auf, beim Erkalten krystallisirt Isatin und die Lösung enthält Salmiak. Kali wirkt mit rothbrauner Farbe auflösend; beim Kochen entwickelt die Lösung Ammoniak und setzt dann, durch Säuren neutralisirt, Isatin ab. Das Imesatin besteht aus:

C	65,27	65,20	16	=	1200	65,55
H	4,29	4,25	12	=	75	4,10
N	19,21	19,21	4	=	354	19,35
O	11,23	11,34	2	=	200	11,00
	100,00	100,00			1825	100,00

also Isatin, in dem 2 O durch 2 NH ersetzt sind.

Eine Lösung von Isatin in gewöhnlichem Alkohol giebt mit trocknem Ammoniakgas mehrere, noch nicht genauer untersuchte Produkte.

Imasatin. Versetzt man eine Lösung von Isatin in gewöhnlichem Alkohol mit wässrigem Ammoniak, so wird sie dunkelcarminroth. Anfangs fällen Säuren aus dieser Lösung noch Isatin. Lässt man aber sie bei 40—50° stehen, so bildet sich allmälig ein brauner körniger Absatz. Derselbe bildet sich, aber weich, harzig und unrein, wenn man die Lösung kocht. Zur Reinigung löst man die Substanz mit Hülfe der Wärme in möglichst wenig Kalilauge, verdünnt die Lösung mit Alkohol, filtrirt, erhitzt wieder und sättigt mit Salzs.; beim Erkalten setzen sich Krystalle ab, die man mit Alkohol

und Wasser wäscht. — Das reine Imasatin ist graulich (zuweilen grünlich und bräunlich) gelb, bildet bald blättrige Krystalle, bald rundliche Körner, löst sich nicht in W. u. Aether, schwer in Alkohol, zersetzt sich in der Hitze unter Ammoniakentwicklung und Bildung eines weissen, nadelförmigen Sublimats. Von kochender Salpetersäure wird es nicht zersetzt; von Schwefels. wird es gelöst; W. bewirkt in der Lösung einen weissen, gallertartigen Niederschlag; bei längerm Stehen an der Luft scheint sich jedoch aus der Lösung unverändertes Imasatin abzuscheiden. Aetzkali bewirkt eine braune Lösung, welche, verdünnt und durch eine S. neutralisirt, einen weisslichen gallertartigen Niederschlag giebt. Brom wirkt auf das Imasatin ein und giebt unter Bromwasserstoffentwicklung eine gelbe, in Alkohol lösliche Substanz. Kochende Salpeters. wirkt unter Zersetzung auflösend; die Lösung giebt bei Verdünnung einen gelben, flockigen Niederschlag. Das Imasatin besteht aus:

C	64,71	65,27	16	=	1200,0	65,40
H	3,99	3,88	11	=	68,5	3,73
N	14,40	14,40	3	=	265,0	14,44
O	16,90	16,45	3	=	300,0	16,43
	100,00	100,00			1833,5	100,00

also Isatin, in dem 1 O durch NH ersetzt ist.

Amasatin. Lässt man wässriges Ammoniak mehrere Stunden lang auf Isatin (mit oder ohne Alkohol) einwirken, so bildet sich ausser dem Imasatin, welches sich absetzt, noch Amasatin und Imasatinsäure, welche gelöst bleiben. Man filtrirt, dampft ab, verdünnt wieder mit W., filtrirt das beim Abdampfen nachträglich abgesetzte Imasatin ab, concentrirt das Filtrat wieder und zersetzt es durch die kleinste mögliche Menge Salzs. Es bildet sich ein rothgelber N., der ausser den beiden neuen Körpern häufig auch Isatin enthält. Man wäscht ihn mit Wasser und dann mit etwas verdünntem Ammoniak. Dieses löst die Imasatinsäure. Das auf dem Filter bleibende Amasatin wird durch Kochen mit Alkohol von Isatin befreit. — Es ist ein schön gelbes, geschmack- und geruchloses, in Alkohol sehr wenig, in Aether fast gar nicht lösliches Pulver, welches in der Hitze schmilzt und sich unter Entwicklung von W. und Ammoniak, später auch eines krystallin. Sublimats, zersetzt. In Schwefels. ist es schon in der Kälte mit dunkelvioletter Farbe löslich; Salzsäure wirkt eben so und die Lösung enthält Imasatinsäure. Salpeters. giebt in der Kälte auch erst eine violette Lösung, die aber bald gelb wird, besonders beim Erhitzen. — In Wasser ist das Amasatin zwar unlöslich; kocht man es aber lange damit, so löst es sich endlich unter schwach ammoniakalischem Geruche auf und beim Verdampfen der

Lösung erhält man imasatins. Ammoniak mit etwas freier Imasatinsäure. — Aetzkali wirkt schon in der Kälte zersetzend, es entwickelt sich Ammoniak und beim Kochen erhält man imasatins. Kali. — Das Amasatin besteht aus:

C	61,9	61,58	12 =	1200	61,8
H	4,6	4,45	14 =	87	4,4
N	17,9	17,90	4 =	354	18,2
O	15,6	16,07	3 =	300	15,6
	100,0	100,00		1941	100,0

also Isatin, in dem 1 O durch N_2 H_4 ersetzt ist.

Imasatinsäure. Es wurde oben erwähnt, wie man diese S. durch Ammoniak vom Amasatin trennt. Man conc. die ammoniakalische Lösung und zersetzt sie durch Salzsäure. Der lebhaft rothe Niederschlag wird mit etwas W. ausgewaschen, dann aus Alkohol umkrystallisirt. — Die reine Imasatinsäure bildet prachtvollrothe (dem sublimirten Quecksilberjodid gleichende) rhombische Blättchen oder sechsseitige Tafeln, ist in kochendem Wasser ein wenig, in kochendem Alkohol und in Aether besser löslich; in Schwefels. löst sie sich mit violetter Farbe und wird durch Wasser unverändert abgeschieden; zuweilen krystallisirt sie aus einer verdünnten Lösung in violetten Nadeln. Salzs. giebt ebenfalls eine violette Lösung, aus der beim Verdampfen violette, durch W. roth werdende Nadeln auschiessen. Salpeters. wirkt anfangs ähnlich, aber die Farbe der Lösung wird schnell gelb, erhitzt man mit wenig Salpeters., bis die violette Farbe gerade verschwunden ist und lässt dann erkalten, so erhält man einen neuen, in kleinen, in W. nicht, aber in Alkohol löslichen gelben Nädelchen krystallisirten Körper. Das imasatins. Ammoniak fällt nicht Baryt, Kalk- und Magnesiasalze, roth Quecksilberchlorid, gelb salpeters. Silber, orange Alaun und essigs. Blei. Brom zersetzt die Imasatins., man erhält eine gelbe, in Ammoniak lösliche, warzig krystallinische, in Ammoniak unlösliche Substanz. In Kali löst sie sich mit anfangs sehr intensiver violettrother Farbe; Säuren fällen die Lösung orange. Die Imasatins. besteht aus:

C	61,85	61,95	16 =	1200	61,7
H	4,25	4,45	13 =	81	4,2
N	13,45	13,45	3 =	265	13,6
O	20,35	20,15	4 =	400	20,5
	100,00	100,00		1946	100,0

also Imasatin + H_2 O.

Eine Analys. des Silbersalzes gab 48,0 C, 2,9 H, 24,5 Ag. Die Formel C_{16} H_{12} N_3 $O_{3\frac{1}{2}}$, $\frac{1}{2}$ Ag O fordert 25,5 Ag, 45,8 C, 2,8 H. — Der

Uebergang des Amasatins in Imasatins. ist leicht durch Abgabe von $\frac{1}{2}$ Aequiv. Ammoniak unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser erklärlich.

Der Verf. glaubt, dass man zwischen den von ERDMANN beschriebenen Körpern ähnliche Beziehungen aufstellen könne. So lasse sich das Chlor-anilammon als ein Amid $= C_{12}\ Cl_2\ O_2,\ N_2\ H_4,\ H_2O$; das Chlor-anilam als ein Imid $= C_{12}\ Cl_2\ O_2,\ NH,\ H_2O$ ansehen, und dann sei der durch salpeters. Silber aus ihnen entstehende Niederschlag dem oben beschriebenen imasatins. Silberoxyd analog, nämlich $2\ C_{12}\ Cl_2\ O_2,\ NH + (AgO,\ H_2O)$. Der Niederschlag würde dann nach der Rechnung 36,8 AgO, 22,7 C, 22,4 Cl, 0,6 H enthalten müssen und diess stimme in der That besser mit ERDMANN'S Analyse (21,5 C, 21,1 Cl, 0,6 H, 36,7 Ag O) überein als ERDMANN'S eigne Formel.

Imechlorisatinas. Behandelt man eine Lösung von Chlorisatinas in absol. Alkohol mit trocknem Ammoniakgas, so bildet sich ein gelber, krystallinischer Absatz, welcher nach dem Abfiltriren und Auswaschen glänzende, gelb, sechsseitige, in kochendem Alkohol sehr wenig, in Aether fast gar nicht lösliche Blättchen darstellte, die sich in kochendem W. unter Ammoniakentwicklung auflösen, in der Hitze unter Bildung von Ammoniak und einem gelben nadelförmigen Sublimate zersetzt werden. Verd. Salzs. giebt damit Salmiak; Aetzkali wirkt mit rother Farbe auflösend; durch Kochen wird die Lösung gelb, es entwickelt sich Ammoniak und die Lösung enthält chlorisatiness. Ammoniak, aus welchem durch Säuren Chlorisatines gefällt wird. — Die Substanz besteht aus:

C	52,9	16 =	1200	53,1
H	2,8	10 =	62	2,7
N	15,6	4 =	354	15,7
O		2 =	200	8,9
Cl		2 =	442	19,6
			2258	100,0

also Chlorisatinas, in dem 2 O durch 2 NH ersetzt sind.

Imachlorisatinas. Kocht man Chlorisatinas mit Alkohol und Ammoniakflüssigkeit, so löst es sich mit braunrother Farbe auf. Die Lösung giebt nach 1—2 Tagen gelbbraune rundliche Körner A; nach Abscheidung dieser entsteht in der Flüssigkeit durch Verdünnung mit W. ein blassrother N. B. Filtrirt man auch diesen ab und fällt dann durch Salzs., so erhält man einen harzigen rothbraunen N. C, und beim Abdampfen der auch von letzterem abfiltrirten Lösung erhält man endlich einen gelben, halb harzigen, halb krystallinischen Rückstand, D.

C und D scheinen Chlorisatines, Imachlorisatinas und Imachlorisatinas-

säure in verschiedenen Verhältnissen zu enthalten. Kali entwickelt Ammoniak, und die Lösung giebt mit Säuren einen rothgelben N. Conc. Salzs. giebt eine violette Lösung; verdünnt man dann mit W. und neutralisirt die trübe Flüssigkeit durch Ammoniak, so bleibt eine gelbe Substanz (Chlorisatines?) zurück und Säuren fällen aus der ammoniakalischen Lösung eine orangegelbe, aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirbare Substanz — wahrscheinlich die Imachlorisatinassäure. — Die Niederschläge A und B scheinen identisch zu sein, nämlich beide Imachlorisatinas. Mit Alkohol ausgekocht stellte B ein röthliches, in seinen Eigenschaften dem Imasatin ganz ähnliches Pulver dar, welches 52,5 C und 2,7 H enthielt. Die Formel $C_{16}\ H_9\ Cl_2\ N_3\ O_3$ fordert 53,0 C, 2,5 H.

Imabromisatines. Eine conc. kochende Lösung von Bromisatines (Bromisatin) in absol. Alkohol mit trocknem Ammoniakgas behandelt, giebt beim Erkalten röthlichgelbe Schüppchen, die man bald abfiltriren muss, da später ein mehr rothes Pulver niederfällt. Die Schüppchen sind in Alkohol und Aether kaum löslich, geben in der Hitze ein nadelförmiges krystallin. Sublimat, werden von Salzs. nicht verändert, von Kali ohne Ammoniakentwicklung gelöst. Sie bestehen aus:

C	31,3	16 =	1200	31,8
H	1,4	7 =	44	1,2
N	7,4	3 =	265	7,0
Br		4 =	300	
O		3 =	1956	
			3765	

Gechlorte Chlorindoptensäure. L. ist bekanntlich der Ansicht, dass Chlorpheniss. und Chlorindoptens. identisch sind. Er behandelte nun Chlorisatinas, in Alkohol suspendirt, mit Chlorgas. Das gebildete Oel setzte gelbe Tafeln von Chloranil ab; nachher destillirt, gab es ein öliges Destillat und zuletzt grosse, weisse, in Aether unlösliche Nadeln, die von Erdmann nicht erwähnt werden, auch vom Verf. nicht näher untersucht wurden. Das umdestillirte Oel wurde mit Kalilauge gekocht, noch heiss durch Salzs. gefällt und die in braunen Flocken niedergeschlagne, unreine gechlorte Chlorindoptens. abfiltrirt, mit Ammoniak übergossen, dann mit viel W. gekocht, und nach Abscheidung eines braunen öligen Absatzes die Flüssigkeit der Ruhe überlassen. Es setzten sich kleine Rosetten von gechlortem chlorindoptens. Ammoniak, später auch lange Nadeln von gewöhnlichem chlorindoptens. Ammoniak ab. — Man löste ersteres Salz in Wasser und zersetzte es durch Salzs.; die abgeschiedne Säure wurde umdestillirt. — Die gechlorte Chlorindoptensäure gleicht ausserordentlich der Chlorphe-

nissäure; sie ist etwas schwerer schmelzbar, und ihr Ammoniaksalz schwerlöslicher; aber Geruch und Niederschläge mit Metallsalzen sind ganz dieselben. Der Verf. fand darin 27,8 C 0,6 H und circa 65 p. c. Chlor. L. glaubt, dass die Formel anders construirt werden müsse, wie die von ERDMANN für die gechlorte Chlorindoptensäure gegebene. Man müsse dieselbe als Chlorphenussäure C_{12} Cl_{10} O, H_2 O ansehen, welche Formel 66,5 Cl, 27,07 C, 0,37 H erfordert. *(Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Série. III.* 1841. *Nov. p.* 371—383 *u. Dec. p.* 462—500*).*

Ueber die Darstellung des Jodkalinms, von OTTO EDER.

Als Hauptresultat dieser von der Hagen-Bucholz'schen Stiftung gekrönten Preisabhandlung ergiebt sich, dass die Methoden mit Schwefelleber und Jod, und mit Jodantimon ganz unpraktisch sind, dass man, wie schon mehrfach gezeigt ist, nach der Pharm. Bor. kein tadelfreies Produkt erhält, dass die Methoden mit Eisenjodür und Zinkjodür nicht unpraktisch, aber theurer sind, als die TURNER'sche Methode und die Darstellung mittels Aetzkalk. Da nun letzere noch einige Unbequemlichkeiten darbietet, die TURNER'sche aber die einzige ein mit Spuren von schwefels. Kali verunreinigtes Jodkalium zu liefern, so behält die TURNER'sche Methode den ihr schon von HERZOG zuerkannten Preis.

1) *Darstellung mittels Eisenjodür.*

Zur Prüfung dieser von BAUP gegebenen Vorschrift wurde 1 Unze Jod, eine halbe Unze Eisenfeile und 6 Unzen destillirtes Wasser in einer Porcellanschale zusammengebracht. Die Flüssigkeit färbt sich unter nicht geringer Wärmeentwicklung schnell dunkelbraun, weshalb es bei Darstellung grösserer Mengen zweckmässig ist, um keinen Verlust an Jod zu erleiden, dasselbe nach und nach einzutragen. Nach verminderter Reaction wurde die Entfärbung der Flüssigkeit durch gelindes Erwärmen unterstützt. Die erhaltene Lauge von Eisenjodür wurde nun schnell von der rückständigen Eisenfeile abfiltrirt. Die hinterbliebene Eisenfeile mit 12 Unzen destillirt. Wasser abgewaschen und nun auf einen etwaigen Jodgehalt untersucht, liess durchaus keins entdecken.

Die erhaltene Lauge von Eisenjodür zeigte schwach saure Reaction und eine grünliche Farbe. Sie wurde alsbald so lange mit einer Lösung von kohlensaurem Kali versetzt, als dadurch ein Niederschlag entstand. Trotz aller Vorsicht konnte jedoch ein kleiner Ueberschuss des Fällungsmittels nicht

vermieden werden. Der entstandene, sehr voluminöse Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und so lange mit destill. Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Silbersolution keine Trübung mehr erlitt, wozu eine Menge von 84 Unzen destill. Wassers nöthig war.

Die Jodkaliumlauge, welche sich von ausgeschiedenem Eisenoxyd schon wieder getrübt hatte, wurde nun nebst sämmtlichem Abwaschwasser zur Trockne gebracht, wobei sich eine Menge Eisenoxyd ausschied, weshalb auch der erhaltene Salzrückstand gelb gefärbt war. Derselbe wurde jetzt, da er alkalisch reagirte, nach und nach mit 12 Unzen Weingeist ausgekocht, wobei eine braune Salzmasse hinterblieb, welche sich als aus kohlensaurem Kali und Eisenoxyd bestehend zu erkennen gab. Von der erhaltenen weingeistigen Lösung des Jodkaliums wurden durch Destillation 10 Unzen Weingeist wieder gewonnen. Das nun erhaltene Jodkalium, welches 1 Unze 2 Drachmen wog, war zwar vollkommen neutral und eisenfrei, hatte aber ein gelbliches Ansehen, was jedenfalls nur von dem Auflösen in Alkohol herrührte, denn bei nochmaligem Auflösen in Wasser und Krystallisiren wurde dasselbe mit Hinterlassung einer geringen Menge einer gelben Mutterlauge weiss erhalten.

Um wo möglich das ermüdende lange Auswaschen des Eisenoxydulniederschlages abzukürzen, wurde bei einer folgenden Bereitung das erhaltene Eisenjodür von einer gleichen Quantität Jod, wie oben angewendet wurde, schnell in einer Porcellanschale erhitzt; nun mit kohlensaurem Kali zersetzt und noch etwa eine halbe Stunde im Wasserbade heiss erhalten. Es fand hierbei eine bedeutende Entwicklung von Kohlensäure Statt, der erhaltene Niederschlag war wenigstens um die Hälfte an Volumen geringer als der in der Kälte erhaltene, und es genügten hier schon 62 Unzen Wasser, um jede Spur von Jodkalium daraus zu entfernen. Die erhaltene Jodkaliumlauge war wasserhell, schied aber beim Verdunsten noch einige Flocken von Eisenoxyd ab, welche davon getrennt ein vollkommen eisenfreies Salz hinterliessen.

Bei einer dritten eben so bewirkten Darstellung, nur dass, anstatt den Eisenoxydulniederschlag mit kaltem Wasser auszuwaschen, heisses angewendet worden war, schied sich beim Verdunsten der Jodkaliumlauge durchaus kein Eisenoxyd mehr ab; was wohl darin seinen Grund haben mag, dass das destillirte Wasser beim Aufbewahren immer etwas Kohlensäure aus der Luft absorbirt, welche alsdann auflösend auf den Eisenoxyduloxydniederschlag wirkt.

Beobachtet man dieses, so hat man, um ein vollkommen eisenfreies Präparat zu erhalten, durchaus nicht nöthig, sich des von Du Mênil *(pharm. Centralbl.* 1836. *p.* 733) angegebenen Verfahrens zu bedienen.

Nach den hier erhaltenen Resultaten wird man, wenn man die Darstellung des Jodkaliums nach dieser Methode bewirken will, Folgendes beobachten müssen:

1) muss die erhaltene Lauge des Eisenjodürs so schnell als möglich filtrirt und mit kohlensaurem Kali zersetzt werden;
2) ist es zweckmässig, die Zersetzung des Eisenjodürs in der Wärme zu bewirken, wodurch man nicht nur einen weniger voluminösen Niederschlag, sondern, wenn das Erhitzen lange genug fortgesetzt wird, auch eine eisenfreie Lauge erhält. Nicht so leicht ist es jedoch, die letzten Krystallisationen frei von kohlensaurem Kali zu erhalten, man ist hier genöthigt, wenn man den Rückstand nicht zu einer nächsten Bereitung aufheben will, entweder mit Jodwasserstoffsäure zu sättigen, oder den alkalischen Rückstand mit Alkohol auszuziehen, doch ist letzteres jederzeit mit Verlust an Alkohol verbunden.

Es wurden nun 4 Unzen Jod unter genauer Beobachtung der bei den früheren Versuchen erlangten Erfahrungen mit Eisenfeile etc. behandelt. Die Eisenjodürlauge wurde mit 16 Unzen Wasser verdünnt, im Wasserbade erwärmt, und mit 2 Unz. 3 Drachm. 29 Gr. *Kali carbonici e tartaro* in 6 Unz. destill. Wasser gelöst, zersetzt. Nachdem noch eine halbe Stunde erhitzt worden war, wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und ohne Unterbrechung mit 97 Unzen bis + 70° C. erwärmten destill. Wasser ausgewaschen. Die erhaltene wasserhelle Lauge von Jodkalium war durchaus eisenfrei, schied daher beim Verdunsten zur Krystallisation keine Flocken mehr ab.

Bei der ersten Krystallisation wurden 2 Unz. 2 Drachm. 55 Gr. vollkommen neutrales, weisses, in Würfeln krystallisirtes Jodkalium erhalten. Durch zwei folgende Krystallisationen wurden noch 2 Unz. 2 Drachm. 19 Gr. erhalten, welche jedoch eine schwache alkalische Reaction zeigten, die aber so unbedeutend ist, dass das Salz dadurch zum pharmaceutischem Gebrauche nicht untauglich wird. Die nun noch vorhandene Mutterlauge krystallisirte zwar noch, allein die Krystalle zeigten eine stark alkalische Reaction, so dass man, um den Gehalt an reinem Jodkalium darin kennen zu lernen, zur Trockne verdunstete und 2 Scrupel davon mit Alkohol auszog. Durch Berechnung fand sich, dass darin noch 3 Drachm. 44 Gr. Jodkalium enthalten waren. Hiernach beträgt die ganze erhaltene Ausbeute an Jodkalium 5 Unz. 1 Drachm. 3 Gr., welche nach Berechnung der dazu verwendeten Ingredienzien 1 Thlr. 8 Ggr. kosten würden, denn

4 Unz. Jod kosten	1 Thlr.		
2 Unz. 3 Drachm. 24 Gr. *Kali carb. e tart.*	— „	5 Ggr.	5 Pf.
4 Ms. *Aqua destillata*	— „	2 „	— „
2 Unz. Eisenfeile	— „	— „	7 „

und der Preis für 1 Pfd. auf diese Art dargestelltes Jodkalium würde sich hiernach auf 4 Thlr. 3 Ggr. 9 Pf. herausstellen.

2) *Darstellung mittels Zinkjodür.* Ganz analog der Bereitung des Jodkaliums aus Eisenjodür ist die aus Zinkjodür. Obgleich man hierbei im Ganzen dieselben Resultate erhält wie bei ersterem, so zeigen sich doch noch manche Unbequemlichkeiten.

Es wurde 1 Unze Jod und eine halbe Unze Zink, welches mehr als hinreichend ist, um diese Menge Jod zu binden, mit 3 Unz. Wasser zusammengebracht. Die Reaction der Körper auf einander erfolgte schnell und die Flüssigkeit färbte sich tief braun. Um jedoch die gänzliche Entfärbung der Flüssigkeit zu bewirken, muss man hier eine anhaltende, zuletzt bis zum Kochen der Flüssigkeit gesteigerte Hitze geben. Daher ist es vortheilhaft, die Verbindung in einem langhalsigen Kolben zu bewirken, um einen Verlust an Jod zu vermeiden.

Die erhaltene Zinkjodürlauge war farblos, reagirte schwach sauer und schied wenige gelbliche Flocken ab, welche beim Filtriren zurückblieben. Das Filtrat, nachdem es mit 20 Unz. dest. Wasser verdünnt worden war, wurde so lange mit kohlensaurem Kali versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, wobei es aber ebenfalls nicht möglich war, einen kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Kali zu vermeiden. Der Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd wurde auf einem Filter gesammelt und so lange ausgewaschen, bis das Abfliessende nicht mehr durch Silbersolution getrübt wurde, wozu 38 Unz. Wasser hinreichten, was gegen HERRMANN's Erfahrungen *(pharm. Centralbl.* **1833.** *p.* 352*)* spricht, welcher sagt, dass das hier erhaltene kohlensaure Zinkoxyd sich durch Auswaschen nicht jodfrei darstellen lasse. Doch wird an demselben Orte die Möglichkeit des vollkommenen Auswaschens durch WENDT bestätigt.

Die Jodkaliumlauge zur Trockne verdunstet, und da der Rückstand alkalisch reagirte, mit Alkohol ausgezogen, ergab eine Ausbeute von 10 Drachmen Jodkalium. Ferner wurde 1 Unze Jod wie oben mit Zink behandelt und das erhaltene Zinkjodür mit kohlensaurem Kali zersetzt. Der entstandene Niederschlag wurde nach WENDT's Vorschlage auf einem dichten Colatorium gesammelt und stark ausgepresst, der Rückstand nochmals mit Wasser angerührt und wie vorher verfahren; zuletzt wurde das kohlensaure Zinkoxyd auf einem Filter bis zur völligen Reinheit ausgewaschen. Nach dem Verdunsten und Krystallisiren der Lauge wurden 9 Drachm. 25 Gr. reines Jodkalium erhalten.

Dieses Verfahren, den Zinkoxydniederschlag auszusüssen, bietet durchaus keinen Vortheil dar, denn der Aufwand an dest. Wasser und Zeit ist eben so gross, als wenn man sogleich auf einem Filter sammelt und daselbst das Auswaschen vornimmt. Ausserdem erhielt man noch eine gerin-

gere Ausbeute an Jodkalium, was bei dieser Art auszuwaschen trotz aller Vorsicht sehr leicht Statt finden kann.

Ein dritter Versuch, wobei mit heissem Wasser ausgewaschen wurde, ergab kein anderes Resultat und beschleunigte die Arbeit nicht.

Nun wurden 4 Unzen Jod, 2 Unz. Zink und 16 Unz. dest. Wasser in einen Kolben zusammengebracht. Nach vollendeter Reaction und gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit war dieselbe von gelblichen Flocken getrübt. Dieselben wurden von dem rückständigen Zink abfiltrirt, ausgewaschen und näher untersucht. Ein Jodgehalt konnte nicht darin entdeckt werden, sondern alle Reactionen deuteten auf Eisenoxyd. Die klare Zinkjodürlauge wurde mit 20 Unz. Wasser verdünnt und durch 2 Unz. 3½ Drachm. kohlensaures Kali zersetzt. Der entstandene Niederschlag wurde alsbald auf einem Filter gesammelt und mittels oben genannten Apparats ausgewaschen. Hierzu genügten 96 Unzen Wasser, so dass sich bei dieser Darstellung ein Gesammtverbrauch von 121 Unz. Wasser ergiebt.

Die erhaltene Jodkaliumlauge lieferte, zur Krystallisation verdunstet, 2 Unz. 3 Drachm. vollkommen neutrales Salz, das nun anschiessende zeigte allerdings schwach alkalische Reaction; nachdem jedoch der Gehalt an reinem Salze darin ausgemittelt war, ergab sich eine Ausbeute von 5 Unzen 2 Scrupel Jodkalium, welches nach genauer Berechnung des verbrauchten Materials 1 Thlr. 9 Ggr. kosten dürfte, und der hiernach berechnete Preis für 1 Pfd. so dargestelltes Jodkalium beträgt 4 Thlr. 6¼ Ggr. — Bei dieser Darstellung wurden nun noch nach dem Glühen des Zinkniederschlages 9 Drachm. 48 Gr. reines Zinkoxyd erhalten, welches recht wohl mit berechnet werden könnte, wodurch der Preis des Jodkaliums sich verringern würde.

3) *Darstellung mittels Antimonjodür.* Die grösste Schwierigkeit, auf welche man bei dieser Methode stösst, ist die Darstellung des Jodantimons, welches, ohne Verlust an Jod zu erleiden, wohl schwerlich zu erhalten ist. — Reibt man 22 Theile Antimon und 64 Theile Jod zusammen, so erhält man nach Verlauf einer Viertel- bis einer halben Stunde, je nachdem das angewendete Antimon fein gepulvert war, eine dunkel-kermesbraune Masse. Bei diesem Zusammenreiben hat der Arbeiter viel von den sich fortwährend entwickelnden Joddämpfen zu leiden. Das so erhaltene Jodantimon enthält aber noch immer etwas ungebundenes Jod und metallisches Antimon, entwickelt daher auch noch immer Jodgeruch und giebt, mit Wasser geschüttelt, eine tief braune Lösung, während reines Jodantimon geruchlos ist und nur eine weingelbe Lösung giebt. Sonach ist man verbunden, wenn man das ermüdende Zusammenreiben der Masse nicht noch länger fortsetzen will, um die Verbindung vollkommen zu bewirken, die Masse einer

Destillation zu unterwerfen, was bei grossen Mengen nicht nur beschwerlich, sondern auch gefährlich ist. Die Verbindung geht nämlich zuweilen unter heftiger Explosion vor sich, was auch schon von BRANDES beobachtet worden ist.

Das durch Sublimation gereinigte Jodantimon ist lebhaft kermes- bis zinnoberroth. Zur Darstellung von Jodkalium kochte man 1 Unze fein zerriebenes Antimonjodür dreimal mit Wasser aus. Die zuerst erhaltene sehr saure Flüssigkeit war gesättigt gelb gefärbt, die zweite Flüssigkeit zeigte nur noch schwach saure Reaction und war kaum gefärbt, die dritte hingegen gänzlich farblos. Der unlösliche Rückstand, welcher jetzt seine rothe Farbe in eine gelbe umgewandelt hatte, wurde nun dreimal mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Kali ausgekocht, wodurch zuletzt der Rückstand eine graue Farbe angenommen hatte, und jetzt war keine Spur Jod mehr darin zu entdecken. Die erhaltenen alkalischen und sauren Flüssigkeiten wurden, nachdem sie filtrirt worden waren, mit einander gemischt, wodurch sich ein gelber flockiger Niederschlag bildete, dem Rückstande in der Farbe ganz ähnlich, welcher nach dem Auskochen des Antimonjodürs mit Wasser erhalten wird. Es konnte dieser Niederschlag auch nicht gut etwas anderes sein, als eine Verbindung von Jod mit Antimon, was sich bestätigte, als derselbe einer Analyse unterworfen wurde. Die hier erhaltene Jodkaliumlauge wurde, da sie neutral reagirte, zur Krystallisation verdunstet und hinterliess 6 Drachm. 54 Gr. vollkommen weisses, neutrales und antimonfreies Jodkalium.

Nach einer Berechnung der hier verbrauchten Substanzen stellt sich der Preis für diese erhaltene Menge Jodkalium auf $7\frac{1}{2}$ Ggr. heraus, und 1 Pfd. auf diese Art dargestelltes Jodkalium würde hiernach 5 Thlr. 9 Ggr. 1 Pf. kosten.

4) *Darstellung mittels Schwefelkalium und Jod.* Hierbei wurde zuerst TADDEI'S Vorschlag befolgt. Es wurde 1 Unze Jod in 16 Unz. Alkohol gelöst und so lange eine filtrirte, weingeistige Lösung von Schwefelleber zugesetzt, bis die Färbung des Jods vollkommen verschwunden war, wozu 9 Drachm. Schwefelleber verbraucht wurden. Die von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit war farblos und vollkommen neutral. Der auf dem Filter gesammelte Schwefel enthielt, nachdem er mit 8 Unz. Alkohol ausgewaschen worden, keine Spur von Jod mehr. Zur Wiedergewinnung des Weingeistes wurde die erhaltene spirituöse Jodkaliumlösung in einer Retorte der Destillation unterworfen. Nachdem ungefähr $\frac{3}{4}$ des Alkohols überdestillirt waren, trübte sich der Rückstand in der Retorte schwach, und eine spätere Untersuchung des Ausgeschiedenen liess es als Schwefel erkennen.

Nachdem 26 Unzen Alkohol überdestillirt waren, wurde der Retorteninhalt mit Wasser verdünnt, filtrirt und zur Trockne verdunstet. Der trockne Salzrückstand hatte eine braune Farbe angenommen und entwickelte deutlichen Jodgeruch. Beim stärkern Erhitzen im Platintiegel und einer unten zugeschmolzenen Glasröhre wurden violette Joddämpfe sichtbar. Der geglühte Salzrückstand besass eine graue Farbe und hinterliess beim Lösen in Wasser einen Rückstand von fein zertheilter Kohle, daher rührend, dass das Jod beim Lösen in Alkohol denselben theilweise zersetzt, indem Jodkohlenwasserstoff-Verbindungen entstehen, welche das Jodkalium verunreinigen. Diesen Uebelstand glaubte man vermeiden zu können bei Befolgung der von GEIGER gegebenen Vorschrift, welcher das trockne Jod in eine weingeistige Lösung von Schwefelleber eintragen lässt. Das Jod löste sich hier sehr schnell unter Ausscheidung von Schwefel auf, man erhielt ebenfalls eine farblose, neutrale Flüssigkeit, die aber nach dem Abdestilliren der grössten Menge des Alkohols sich ebenfalls beim weitern Verdunsten gelb färbte, welche Farbe immer intensiver wurde, je mehr die Concentration der Lauge zunahm. Der hinterbliebene trockne, sehr übelriechende Salzrückstand war ebenfalls braun gefärbt und entwickelte beim Erhitzen in einer Glasröhre deutlich wahrnehmbare Joddämpfe.

Um nun gänzlich zu vermeiden, das Jod in freiem Zustande mit Alkohol in Berührung zu bringen, wurde noch ein Versuch auf folgende Weise angestellt: In einer Reibschale wurde eine filtrirte wässrige Lösung von 9 Drachm. Schwefelleber in 4 Unz. Wasser, unter beständigem Umrühren, nach und nach mit 1 Unze Jod versetzt, welche Menge hinreichte, um eine farblose, nicht mehr alkalisch reagirende Flüssigkeit zu erhalten. Das eingetragene Jod verschwindet hier ebenfalls sehr schnell, und durch das fortwährende Rühren verhindert man die Bildung von Jodschwefel, wenigstens war der ausgeschiedene Schwefel vollkommen frei von Jod.

Die von dem ausgeschiedenen Schwefel breiartig verdickte Flüssigkeit wurde jetzt mit 6 Unz. Wasser verdünnt, der Schwefel auf einem Filter gesammelt und noch mit 12 Unz. Wasser ausgewaschen. Die so erhaltene Lauge von Jodkalium, welche nun freilich noch alles schwefelsaure Kali aus der Schwefelleber enthielt, wurde bis auf 2 Unz. verdunstet, und nun, um die Ausscheidung des schwefelsauren Kalis zu bewirken, mit 16 Unz. Alkohol vermischt. Nach 24 Stunden hatte sich die Flüssigkeit geklärt und einen krystallinischen Bodensatz abgelagert. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt jetzt keine Spur schwefelsaures Kali mehr, sie wurde daher der Destillation unterworfen, und nachdem 14 Unz. Weingeist wieder erhalten worden, der Rückstand krystallisirt. Das erhaltene Jodkalium betrug 10 Drachm. 4 Gr. Das Salz war fast vollkommen weiss, besass aber einen sehr unan-

genehmen Geruch, es war vollkommen neutral, löste sich vollständig und leicht in Wasser, diese Lösung gab mit Chlorbarium nicht die leiseste Trübung von Schwerspath.

Beim Erhitzen im Platinlöffel färbte es sich erst grau und entwickelte dabei den üblen Geruch im erhöhten Grade, hierauf wurden deutlich wahrnehmbare Spuren von schwefliger Säure frei, welche sich nur durch Einwirkung der atmosphärischen Luft aus vorhandenem Schwefel gebildet haben konnte. Beim Erhitzen in einer unten verschlossenen Glasröhre wurde keine schweflige Säure entbunden, es fand aber eine geringe Sublimation von Schwefel Statt. Der halbgeschmolzene Salzrückstand löste sich leicht und vollständig in Wasser auf, reagirte neutral und war geruchlos; allein zu der Auflösung hinzugesetztes Chlorbarium liess jetzt einen geringen Gehalt an Schwefelsäure entdecken. Ein stärker mit Schwefelsäure verunreinigtes Salz wurde erhalten, wenn das Jodkalium im Platinlöffel erhitzt worden war.

Nach diesen Versuchen scheint es, dass diess Jodkalium Jodschwefelkalium enthält, welches beim Glühen zersetzt wird.

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Auflösung der Kieselerde in Wasserdampf bei der Hitze eines Töpferbrennofens hat JEFFREYS beobachtet. Es gelang ihm allmälig, über 200 Pfund Kieselerde durch den Wasserdampf fortzuführen, was offenbar zum Theil nur mechanisch geschehen ist: (*Ann. der Chirurg. und Pharm. XXXIX. pag.* 255).

Huichunchilly heisst eine als *specificum* gegen *Lepra* durch eine Hebamme Namens RIBI aus Südamerika nach Paris geschickte — nach CHEVIN auf Guadeloupe mit Erfolg angewendete — Wurzel. Die Unze soll 1000 Fr. kosten. (*Gaz. médicale.* 1841. *No.* 34).

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

30. April 1842. №. 18.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Darstellung des Jodkaliums, von Otto Eder.

(Schluss.)

Um sich durch einen Gegenversuch zu überzeugen, stellte man etwas Jodschwefel dar, löste denselben mit noch mehr Jod gemengt in Aetzkalilauge, bis letztere gelblich gefärbt erschien. Das hierbei abgeschiedene jodsaure Kali war mit etwas Schwefel gemengt, was fast vermuthen lässt, dass die Verbindung von Jodschwefel mit Jodkalium eine constante sei. Der nach dem Verdunsten der Lauge erhaltene Salzrückstand wurde, um alles jodsaure Salz zu entfernen und um mit dem mittels Schwefelleber dargestellten Jodkalium ein analoges Salz zu erhalten, mit Alkohol digerirt. Nach Verdunstung der Lösung blieb ein Salzrückstand, welcher neutral war, sich leicht und vollständig in Wasser löste, einen unangenehmen zwiebelähnlichen Geruch besass, kurz ganz dieselben Eigenschaften, wie das oben beschriebene Salz, aus Schwefelleber erhalten, zeigte. Die Lösung gab ebenfalls mit Chlorbarium keine Spur Schwefelsäure zu erkennen, was jedoch Statt hatte, nachdem das Salz geglüht worden war.

5) *Darstellung durch Lösen von Jod in Aetzkalilauge*, nach der Ph. Bor. Dass man bei Befolgung dieser Vorschrift kein tadelfreies Präparat erhält, ist zwar schon, und besonders durch Dr. Herzog (Centralbl. 1838. p. 353) hinlänglich erwiesen, doch mussten der Vollständigkeit wegen die Versuche wiederholt werden. Zu dem Ende wurde in frisch bereiteter, vollkommen kohlensäurefreier Aetzkalilauge so lange Jod aufgelöst, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe von etwas überschüssigem

Jod angenommen hatte. Dieselbe zur Trockne verdunstet, hinterliess einen fast weissen, neutral reagirenden, mit Säuren durchaus nicht brausenden Rückstand. Hiervon wurde die eine Hälfte sehr vorsichtig in einer kleinen Retorte so lange einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt, bis die anfangs stark aufschäumende Masse in ruhigen Fluss gekommen war. Die andere Hälfte des Salzrückstandes wurde in einem bedeckten Platintiegel ebenfalls mit aller möglichen Vorsicht geglüht. An dem Deckel des Platintiegels hatte sich ein geringer Anflug abgesetzt; bei dem Glühversuche in der Retorte waren die Wände zu Ende des Versuchs ebenfalls weiss beschlagen, ein Beweis, dass die angewendete Hitze nicht zu gering war, um das jodsaure Salz zu zersetzen.

Beide erhaltenen Glührückstände reagirten nach dem Lösen in Wasser schwach alkalisch. In Alkohol lösten sie sich mit geringer Trübung; nachdem sich diese Lösung geklärt hatte, zeigte sich am Boden der Gefässe ein zwar unbedeutender Absatz, welcher jedoch, mit Alkohol abgewaschen, in Wasser gelöst und mit Reagentien geprüft, sich als jodsaures Kali zu erkennen gab. Eben so trat bei den Lösungen dieses Jodkaliums nach Zusatz von Essigsäure, verdünnter Schwefel- und Salzsäure, zwar nicht momentan, aber doch nach kurzer Zeit eine gelbe Färbung ein, während eine gleich unconcentrirte Lösung von reinem Jodkalium damit unverändert blieb.

Bei einem folgenden Versuche, wobei wiederum vollkommen kohlensäurefreie Aetzkalilauge angewendet wurde, trennte man das jodsaure Kali durch Krystallisation zum grössten Theile von dem entstandenen Jodkalium. Das abgeschiedene jodsaure Kali war vollkommen neutral. Ein Theil davon im Platintiegel zersetzt, hinterliess wiedernm ein schwach alkalisches Salz, welches in Wasser gelöst, mit Essigsäure sich von noch vorhandener Jodsäure gelb färbte. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als die Zersetzung eines andern Theils des jodsauren Kalis in einer Retorte mit eingesetzter pneumatischer Röhre vorgenommen und das sich entwickelnde Sauerstoffgas übsr Wasser aufgefangen wurde. Dieses schon einmal geglühte Salz wurde nun noch einmal in einem bedeckten Platintiegel einer anhaltenden Hitze ausgesetzt, hierbei wurde aber ein nicht unbedeutender Verlust durch entwickelte weisse Dämpfe von Jodkalium erlitten. Das nun erhaltene Jodkalium zeigte sich allerdings frei von Jodsäure, reagirte aber stark alkalisch.

Dass das nach dieser Methode dargestellte Jodkalium, auch wenn vollkommen kohlensäurefreie Aetzkalilauge angewendet wird, immer alkalisch reagirt, rührt von einer beim Glühen Statt findenden Jodentwicklung her. Es ist wahrscheinlich, dass ein Theil Jodsäure früher in seine Bestandtheile zerlegt wird, als das Kali, und somit ein Theil des Jod mit dem frei ge-

wordenen Sauerstoffe entweicht. Hornemann (Centralbl. 1838. p. 719) ist geneigt anzunehmen, dass eine Jodentwicklung nur bei Anwendung einer kohlensäurehaltigen Aetzkalilauge, wo alsdann, durch das Auflösen von Jod, doppeltkohlensaures Kali entsteht, welches die Jodentwicklung bedinge, Statt finde. Dem ist jedoch nicht so, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man etwas neutrales jodsaures Kali in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, die man oben mit etwas Stärkekleister schliesst, glüht, wobei sich letzterer von frei werdendem Jod sehr bald dunkelblau, ja schwarz färbt. Reines Jodkalium eben so behandelt, lässt den Kleister ganz unverändert und diess Salz behält auch nach dem Glühen seine Neutralität.

In 5 Unz. 6 Drachm. Aetzkalilauge von 1,33 spec. Gewichte wurden 4 Unz. Jod gelöst, aus der braun gefärbten Flüssigkeit der grösste Theil des jodsauren Kalis durch Krystallisation getrennt, und in einem Medicinglase, welches in einen Tiegel mit Sand umgeben gestellt wurde, bis zum ruhigen Fliessen des Inhaltes geglüht. Die übrige zur Trockne verdunstete Lauge wurde eben so behandelt. Beide Glührückstände in Wasser gelöst und in Krystalle gebracht, gaben $4\frac{1}{2}$ Unze 27 Gr. Jodkalium, welches die an dem so dargestellten Präparate beobachteten Eigenschaften, sich nämlich durch Zusatz verdünnter Säuren gelb zu färben, besass. Eben so zeigte es eine alkalische Reaction, obgleich das Salz vor dem Glühen neutral reagirte. Die Krystalle an die Luft gestellt, zogen Feuchtigkeit an, während ein daneben stehendes neutrales Jodkalium unverändert blieb. Nach den hier erhaltenen Resultaten würde ein Pfd. so dargestelltes Jodkalium 4 Thlr. 12 Ggr. kosten.

6) *Durch Lösen des Jods in Aetzkalilauge und Zersetzen mittels Schwefelwasserstoff.* Diese, von Turner gegebene, und von der hannoverschen Pharmakopöe aufgenommene (bereits von Herzog als die beste erkannte) Vorschrift ist gewiss eine der zweckmässigsten, indem bei nur einigermaassen genauem Arbeiten, kein oder doch nur sehr geringer Verlust erlitten werden kann. Allein einem Uebelstande ist man ausgesetzt, man erhält nämlich immer ein mit Schwefelsäure verunreinigtes Salz, welches durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf die Jodsäure gebildet zu werden scheint. Denn als eine, mit Jod gesättigte, absolut schwefelsäurefreie Lauge, mit vorher gewaschenem Schwefelwasserstoffgas zersetzt wurde, erhielt man dennoch ein Salz, welches Spuren von Schwefelsäure enthielt. Zum pharmaceutischen Gebrauche ist diess so erhaltene Präparat gewiss hinlänglich rein, da Spuren von schwefelsaurem Kali gewiss keine nachtheiligen Wirkungen äussern können.

Zur genauern Prüfung dieser Methode in ökonomischer Hinsicht wurde in 2 Unz. Aetzkalilauge von 1,33 spec. Gewicht unter Anwendung gelinder Wärme $1\frac{1}{2}$ Unze Jod eingetragen. Die von etwas überschüssigem Jod braun

gefärbte Lauge wurde nun mit 24 Unzen Wasser verdünnt, wodurch sich das ausgeschiedene jodsaure Kali vollkommen auflöste. In diese Lösung wurde jetzt ein anhaltender Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet, wodurch sich die Flüssigkeit bald unter Ausscheidung von Schwefel trübte. Die nach 24 Stunden noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit wurde filtrirt und zur Krystallisation verdunstet, wobei bis zuletzt ein neutrales Jodkalium erhalten wurde. Die hierbei erhaltene Ausbeute betrug 1 Unze 7 Drachm. 29 Gr., wovon ich mir erlaube, eine Probe mit No. 6 bezeichnet, einzusenden. Bei einer andern eben so bewirkten Darstellung, nur dass 4 Unz. Aetzkalilauge und 3 Unz. Jod verwendet wurden, betrug die Ausbeute an Jodkalium 3 Unz. 7 Drachm. Berechnet man den Kostenaufwand, welchen das verbrauchte Material verursacht, so würde 1 Pfd. so dargestelltes Jodkalium 4 Thlr. zu stehen kommen. Der Preis der Aetzlauge wurde nach 2 erhaltenen Ausbeuten berechnet, wobei das eine Mal aus 6 Pfd. kohlensaurem Kali 8 Pfd. *Liq. Kali caust.* von 1,33 spec. Gewicht, das andere Mal aus derselben Menge kohlensaurem Kali 7 Pfd. 11 Unz. erhalten wurden.

Es ist nothwendig, immer etwas mehr Jod in der Aetzkalilauge zu lösen, als dieselbe zu binden vermag, um sicher zu sein, dass das Aetzkali vollkommen gesättigt ist. Ist die angewendete Aetzkalilauge kohlensäurehaltig, so ist es um so mehr nöthig, einen angemessenen Ueberschuss von Jod zuzusetzen, weil sonst leicht ein alkalisches, kohlensäure- und schwefelhaltiges Salz erhalten wird. Bevor man Schwefelwasserstoff in die Lauge strömen lässt, ist es nothwendig, dieselbe stark zu verdünnen, indem, wenn die Lauge zu concentrirt ist, sich der ausgeschiedene Schwefel zusammenballt, einen Theil des vorhandenen freien Jods einhüllt, und so dasselbe der fernern Einwirkung des Schwefelwasserstoffs entzieht. Von der vollkommenen Zersetzung des jodsauren Kalis durch Schwefelwasserstoff kann man sich überzeugt halten, sobald die in einem bedeckten Gefässe gestandene Lauge nach 24 Stunden noch deutlich nach Hydrothionsäure riecht. Ist durch Erwärmen der Lauge alles überschüssige Schwefelwasserstoffgas entfernt, so hat man noch nöthig zu prüfen, ob die Flüssigkeit nicht vielleicht eine saure Reaction von freier Jodwasserstoffsäure zeigt, was, wenn man einen grossen Ueberschuss von Jod angewendet hat, leicht Statt finden kann. Alsdann ist es nothwendig, vorsichtig mit kohlensaurem Kali zu neutralisiren, weil man sonst ein Jodkalium erhält, welches sich durch Zersetzung der anhängenden Jodwasserstoffsäure nach einiger Zeit gelb färbt.

7) *Darstellung mittels Aetzkalk und Jod.* Im pharmaceutischen Centralblatte (1835, pag. 191) ist von HERRMANN fol-

gende Bereitung des Jodkaliums mittels Aetzkalk bekannt gemacht worden. Derselbe lässt in eine Kalkmilch so lange Jod eintragen, bis sich eine gelbliche Färbung zeigt, hierauf verdünnt er mit Wasser, filtrirt, fällt mit kohlensaurem Kali und verdunstet zur Krystallisation, wo man alsdann schöne Krystalle von Jodkalium erhalten soll. Der Herr Verfasser hat hier die Bildung von jodsaurem Kalk ganz unberücksichtigt gelassen, und das so erhaltene Jodkalium muss unbedingt sehr mit jodsaurem Kali verunreinigt gewesen sein. Da dem Verf. die Anwendung des Aetzkalks anstatt Aetzkali zur Bindung des Jods jedoch nicht verwerflich schien, stellte er einige Versuche damit an.

In eine Kalkmilch aus $\frac{1}{2}$ Unze Aetzkalk wurden 6 Drachmen 20 Gr. Jod nach und nach eingetragen; der jetzt gelb gefärbte Brei mit Wasser verdünnt, filtrirt, und der Rückstand so lange mit Wasser (wozu man am zweckmässigsten, wegen der Schwerlöslichkeit des jodsauren Kalkes, heisses Wasser anwendet) ausgewaschen, bis das Abfliessende keine Reaction auf Jod mehr gab. Diese Lauge von Jodcalcium und jodsaurem Kalk lässt sich durch Verdunsten zur Trockne und Glühen des Rückstandes nicht in Jodcalcium umwandeln, denn schon beim Verdunsten im Wasserbade färbt sich das Salzgemisch beim anfangenden Trockenwerden braun und entwickelt Joddämpfe. Deshalb wurde die Lauge sogleich mit kohlensaurem Kali zersetzt, der ausgeschiedene kohlensaure Kalk durch Filtriren getrennt und ausgewaschen. Hierbei hat man wieder eine ziemliche Menge Wasser nöthig, um das schwerlösliche jodsaure Kali gänzlich aus dem Kalkniederschlage zu entfernen, und man erhält eine grosse Menge Flüssigkeit. Die nun erhaltene Lauge von Jodkalium und jodsaurem Kali zur Trockne zu verdunsten und den Rückstand zu glühen, ist, wie schon früher gezeigt worden ist, nicht zweckmässig. Deshalb wurde so lange Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, bis eine abfiltrirte Probe sich mit verdünnten Säuren nicht mehr gelb färbte; jetzt zur Krystallisation verdunstet, gab sie allerdings schönes Jodkalium.

Bei einem folgenden Versuche wurde die Lösung von Jodcalcium und jodsaurem Kalk nicht wie oben mit kohlensaurem Kali zersetzt, sondern zuvor durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas der jodsaure Kalk in Jodcalcium umgewandelt. Jetzt wurde filtrirt, die Flüssigkeit zur Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs erhitzt und nun vorsichtig mit kohlensaurem Kali gefällt. Es ist gut, die Zersetzung in der Wärme vorzunehmen und den Niederschlag von kohlensaurem Kalk mit warmen oder frisch abgekochtem Wasser auszuwaschen. Man erhält den kohlensauren Kalk leicht gänzlich rein von Jod und das erhaltene Jodkalium enthält keine Spur Kalk. Nur hat man hier mit demselben Uebelstande zu kämpfen, wie bei der Dar-

stellung aus Eisen- oder Zinkjodür, dass es nämlich fast unmöglich scheint, einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali vermeiden zu können. Durch Krystallisation erhält man jedoch den grössten Theil des Salzes neutral.

Dieses Verfahren möchte vor ersterem den Vorzug verdienen, weil man auf diese Weise nicht zweimal ein so schwerlösliches Salz, wie der jodsaure Kalk und das jodsaure Kali ist, aus einem Niederschlage auszuwaschen hat. Es wurde nun, um die Ausbeute genauer bestimmen zu können, eine etwas grössere Menge Jod in Arbeit genommen. Hierzu wurden 1½ Unzen Aetzkalk mit Wasser zu einem Brei gelöscht, derselbe mit 12 Unz. Wasser verdünnt und nun unter gelinder Erwärmung 2 Unzen 3 Drachmen Jod eingetragen. Die von Jod gelb gefärbte Flüssigkeit wurde nun noch mit 12 Unz. Wasser verdünnt, filtrirt und der Rückstand mit 28 Unz. heissem Wasser ausgewaschen. Nachdem nun die Flüssigkeit ziemlich abgekühlt war, aber noch ehe ein Auskrystallisiren von jodsaurem Kalk Statt fand, wurde Hydrothionsäure bis zur gänzlichen Zersetzung des jodsauren Kalks hineingeleitet. Die so erhaltene Jodcalciumlauge wurde nun durch Filtriren von dem ausgeschiedenen Schwefel und durch Erwärmen von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit, und hierauf mit kohlensaurem Kali zersetzt, wovon 1 Unze 3½ Drachm. 2 Gr. nöthig waren. Der entstandene Niederschlag von kohlensaurem Kalk wurde auf einem Filter gesammelt und mit 20 Unz. Wasser ausgewaschen. Die Jodkaliumlauge zur Krystallisation verdunstet, gab 3 Unz. 2 Drachm. 10 Gr. Krystalle. Die zuletzt erhaltenen Krystalle zeigten jedoch, so wie die Mutterlauge, schwach alkalische Reaction, worin der Gehalt an Jodkalium wie bei No. 1 ermittelt wurde. Berechnet man sämmtliche, hier verwendete Materialien, wobei jedoch das zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs verbrauchte Schwefeleisen und die Schwefelsäure nicht mit in Anschlag gebracht worden sind, da durch das erhaltene schwefelsaure Eisenoxydul die Kosten reichlich gedeckt werden, so kostet diese hier erhaltene Menge Jodkalium 19 Ggr. 6 Pf., was auf 1 Pfd. berechnet 4 Thlr. betragen würde.

Obgleich nach diesen erhaltenen Resultaten die Darstellung auf diesem Wege nicht unvortheilhaft erscheint, so ist dieselbe doch mit manchen Unannehmlichkeiten verbunden. Man hat hierbei erst den Rückstand, welchen der Kalk hinterlässt, auszuwaschen. Dieser Rückstand ist nicht immer gleich gross, sondern je nachdem der angewendete Aetzkalk mehr oder weniger rein ist, variirt die Menge, und bei Darstellung grosser Quantitäten Jodkalium ist es gewiss schwierig, denselben vollkommen auszuwaschen. Alsdann ist der Niederschlag von kohlensaurem Kalk ebenfalls auszusüssen, was allerdings leichter geschieht, da man es hier mit einem leicht löslichen Salze zu

thun hat. Man erhält aber am Ende dennoch eine sehr voluminöse Lauge zum Verdunsten, was jedoch bei den jetzt so häufig in Anwendung befindlichen Dampfapparaten wenig Umstände und Kosten an Brennmaterial verursacht. Ferner ist es fast unvermeidlich, einen kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Kali zuzusetzen, doch fällt derselbe bei vorsichtigen Arbeiten sehr gering aus, und es möchte diess der Anwendung dieser Methode wohl am wenigsten hinderlich sein. *(Archiv der Pharm. XXIX. S.* 315—340.)

Pharmaceutische Bemerkungen über Eisenjodür, von Dr. Geiseler.

Der Verf., welcher Eisenjodürsyrup nach Wackenroder im concentr. Zustande vorräthig hält, befolgt bei Darstellung desselben ein von W. etwas abweichendes Verfahren.

Statt des feinpräparirten metallischen Eisens wendet er gewöhnliche reine Eisenfeile an und da diese in dem Verhältnisse von 1 Theil auf 3 Theile Jod nur allmälig einwirkt, bringt er gleiche Theile Eisen und Jod unter Vermittelung von Wasser in Berührung. Wenn man 3 Drachm. Jod und eben so viel Eisenfeile in einem Glase mit 6 Drachm. destillirten Wassers übergiesst, so erhält man binnen wenigen Minuten eine ganz ungefärbte, kaum schwach grünliche Flüssigkeit. Diese wird sogleich auf ein Filtrum gebracht und die Aussüssung des Rückstandes mit so viel Wasser bewirkt, dass das Gewicht des ganzen Fluidums 12 Drachmen beträgt. Mit 18 Drachmen fein gepülverten reinen weissen Zuckers geschüttelt, stellt dasselbe dann einen Syrup dar, der anfänglich das Ansehen und die Consistenz des Mandelsyrups hat, später aber so klar und farblos wie *Syrup. simplex* wird und nur einen kaum bemerkbaren Stich ins Grünliche besitzt. Jede Drachme desselben enthält 6 Gran Jod oder vielmehr die diesen entsprechende Menge Eisenjodür, nämlich 7,288 Gran, er ist also um die Hälfte schwächer, als der nach der Wackenroder'schen Vorschrift bereitete.

Die Vortheile dieser Darstellungsmethode bestehen darin, dass 1) die Verbindung des Jods mit dem Eisen sehr schnell bewirkt, 2) die Erwärmung vermieden und dadurch die Haltbarkeit befördert wird und 3) die Bereitung des verdünnten Eisenjodürsyrups, der in der Unze 3 Gr. Jod oder 3,644 Gr. Eisenjodür enthält, durch Vermischung von einer halben Drachme des concentrirten Syrups mit $7\frac{1}{2}$ Drachm. *Syrup. simpl.* mit hinreichender Genauigkeit ausgeführt werden kann.

Sobald übrigens der concentrirte Eisenjodürsyrup sich gelbbräunlich zu färben anfängt, und diess thut der durch Erwärmung bereitete oft sogleich nach der Darstellung, enthält er Spuren von Eisenjodid. Diese können indessen nicht durch Kaliumeisencyanür erkannt werden, da die Nüancirung der durch dasselbe entstehenden blauen Farbe täuscht, sondern nur durch Amylumauflösung, die durch Eisenjodür gar nicht, durch Eisenjodid aber sogleich je nach dem grösseren oder geringeren Gehalte dunkel oder hell violett gefärbt wird. Eben so scharf ist auch folgende Probe: 1 Tropfen Gallustinctur wird mit 2 Drachmen dest. Wasser vermischt und in diese Mischung 1 Tropfen der Eisenjodürlösung gegeben; wenn dieser im Augenblicke des Eintröpfelns eine reine weisse Trübung bewirkt, die erst später blau wird, dann enthält die Lösung kein Eisenjodid, wohl aber, wenn die blaue Färbung sogleich eintritt. Jedenfalls bleibt indessen auffallend, dass die mit Zucker vermischte Eisenjodürlösung, wenn sich in ihr auch schon viel Eisenjodid gebildet hat, sich nicht trübt, sondern klar bleibt, da doch die Eisenjodidbildung nur durch eine Abscheidung von Eisenoxyd bewirkt sein kann. Der kalt bereitete concentrirte Eisenjodürsyrup hält sich etwa 14 Tage lang unverändert, dann fängt er schon an, sich selbst gelblich und Amylumauflösung schwach violett zu färben. Fast eben so gut als Zucker verhindert auch arabisches Gummi die Verwandlung des flüssigen Eisenjodürs in Eisenjodid. Wenn man wie bei obiger Bereitung des concentrirten Eisenjodürsyrups verfährt, und die 12 Drachm. betragende eisenjodürhaltige Flüssigkeit mit einer Auflösung von 1 Unze arabischen Gummis in 10 Drachmen dest. Wassers vermischt, so erhält man einen syrupähnlichen, unbedeutend ins Grünliche spielenden Schleim, von dem jede Drachme ebenfalls 6 Gr. Jod enthält und der mehre Wochen unverändert bleibt.

Eine Darstellung des Eisenjodürs in fester Form lässt sich ohne Veränderung desselben, selbst bei einem Zusatze von Zucker nicht bewirken. Während des Abdampfens entsteht Eisenjodid. Die von Kerner vorgeschlagene Methode, die Umwandlung des Eisenjodürs zu verhindern, hat der Verf. in sofern modificirt angewendet, als er 1 Drachme des concentrirten Eisenjodürsyrups mit $\frac{1}{2}$ Drachme Milchzucker in einer Porcellanschale im Dampfbade so weit evaporirte, bis die Masse sich noch warm in Consistenz einer Pillenmasse aus der Schale nehmen liess. Das Pülvern derselben ohne einen weiteren Zusatz wollte nicht gelingen, als aber noch so viel Milchzucker zugesetzt war, dass das Gewicht des Ganzen 2 Drachm. betrug, wurde durch fortgesetztes Reiben ein weisses Pulver erhalten, das in einem gut verstöpselten Glase Monate lang aufbewahrt werden konnte, ohne dass Eisenjodid entstanden war. In Papierkapseln wird es feucht, bräunt sich

nach einiger Zeit, und ist dann eisenjodidhaltig. Jede Drachme des Pulvers enthält eine 3 Gr. Jod entsprechende Menge Eisenjodür.

In Pillenform lässt sich das Eisenjodür sehr gut so bringen, dass man 1 Drachme des concentrirten Eisenjodürsyrups oder des Eisenjodürschleims mit 1 Drachme Milchzucker im Dampfbade so lange erwärmt, bis die Masse Pillenconsistenz angenommen hat. Die Erwärmung darf nicht sehr lange fortgesetzt werden, da die Masse sonst zu hart wird. Aus der angegebenen Menge formt man 60 Pillen. Jede Pille enthält dann die $\frac{1}{10}$ Gran Jod entsprechende Menge Eisenjodür. Auch giebt 1 Drachme Eisenjodürsyrup eben so, wie 1 Drachme Eisenjodürschleim mit 2 Drachmen Althäawurzelpulver eine sehr gute Pillenmasse, welche zu 90 Pillen geformt, jede derselben von einem Gehalte von $\frac{1}{15}$ Gr. Jod liefert. Dass beide Arten von Pillen in verstöpselten Gläsern aufbewahrt werden müssen, versteht sich von selbst, in denselben halten sie sich mehre Wochen unverändert, an freier Luft aber werden sie bald eisenjodidhaltig. *(Archiv der Pharmac. XXIX S. 349—354).*

Tabellen für die praktische Anwendung des WACKENRODER'schen aräometrischen Probeglases, von SCHROEN.

Der Verf. hat durch Versuche und Rechnungen die Correctionen, welche bei Berechnung der mit dem C. 1839 S. 709 ff beschriebenen aräometrischen Probeglase von WACKENRODER angestellten Beobachtungen nöthig sind, festgestellt, und seine Arbeit ausführlich bekannt gemacht. Der Raum erlaubt uns nur die Mittheilung der praktischen Endresultate und der Hülfstabellen.

Erste Methode. Wenn bei einem Stande von t° des Thermometers und b Pariser Linien des Barometers

G das Gewicht des leeren,

A das Gewicht des mit Wasser, und

F das Gewicht des mit der Flüssigkeit gefüllten Glases bezeichnet; so ist das specifische Gewicht derselben

I., $\sigma = \frac{F - G}{A - G}$ (grösster Fehler $\pm 1\frac{1}{3}$ Einheiten in der dritten Decimalstelle),

II., $s^1 = \sigma\,(1 + 0{,}0011726\ k)$ (grösster Fehler $\pm 1\frac{2}{3}$ Einheiten in der vierten Decimalstelle),

III., $s = \sigma\ (1 + \alpha_1\ \alpha_2\ k)$ (grösster Fehler $\pm 1\frac{3}{4}$ Einheiten in der sechsten Decimalstelle),

IV., $S = sh$ auf Wasser von der grössten Dichte $= 1$ und

V., $S_0 = \frac{SV}{v}$ zugleich auf 0°C. Wärme der Flüssigkeit reducirt, wobei die Werthe von k, h, α_1 und α_2 aus den Hülfstafeln und die von V und v durch Versuche erhalten werden, indem bei demselben Gewichte der Flüssigkeit V das Volumen bei t^0 und v das bei 0° bedeutet.

Zweite Methode. Wenn das Gewicht des leeren und des mit Wasser gefüllten Glases bezüglich mit

G_1 und A^1 bei τ^0 Wärme und β Par. Lin. Luftdruck und mit

G_0 und A_0 bei 3,°C. Wärme und im luftleeren Raume bezeichnet wird, so ist

$$\text{VIa.,}\ G_0 = G_1 \left\{1 + \frac{(1 + mn_1)\ \lambda_1\ \lambda_2}{\sigma_0}\right\} \text{Grm.,}$$

$$\text{VIIa.,}\ (A_0 = G_0) = (A_1 = G_1)\ h_1\ (1 + \alpha_1\ \alpha_2)\ \text{Grm.,}$$

$$\text{VIIIa.,}\ G = \frac{G_0}{\left\{\frac{(1 + mn)\ \lambda_1\ \lambda_2}{\sigma_0}\right\}}\ \text{Grm. und}$$

$$\text{IXa.,}\ (A - G) = \left\{\frac{(A_0 - G_0)}{h\ (1 + \alpha_1\ \alpha_2)}\right\}\ \text{Grm.}$$

Hierbei bezeichnet:

σ_0 die Dichte des gebrauchten Glases bei 3,°9 C. und

m die kubische Ausdehnung desselben für 1 ° C. und in obigen Beispielen ist für weisses bleifreies Fensterglas $\sigma_0 = 2{,}642$ und $m = 0{,}00002673$.

Ferner ist:

$n = t - 3{,}9$ C. oder $n_1 = \tau - 3{,}9$ C. und die Zahlen h, α_1, α_2, λ_1, λ_2 werden aus den Hülfstafen entnommen.

Aus den Wägungen bei τ und β von G_1 und A_1 berechnet man G_0 und $(A_0 - G_0)$ nach den Formeln VIa und VIIa, nimmt aus wiederholten Wägungen die beiden arithmetischen Mittel und wendet sie für jede in demselben Glase bei t und b gewogene Flüssigkeit zu den Formeln I bis V an. Jede Flüssigkeit erfordert dann blos die Bestimmung des Gewichts F mit Zuziehung der Formeln VIIIa und IXa, und die als Mittel aus mehren Versuchen erhaltenen genauen Werthe von G_0 und $(A_0 - G_0)$ verlangen und erleichtern zugleich die genaue, auch wohl wiederholte Wägung von F und machen die zweite Methode zur genaueren und bequemeren.

Werthe von $k = \frac{1-\sigma}{\sigma}$ und deren Logarithmen.

σ	k	Log. k	σ	k	Log. k
0,670	+ 0,49254	9,69244	0,840	+ 0,19048	9,27984
675	48148	68258	845	18343	26348
680	47059	67264	850	17647	24667
0,685	+ 0,45985	9,66262	0,855	+ 0,16959	9,22940
690	44928	65251	860	16279	21163
695	43885	64232	865	15607	19332
0,700	+ 0,42857	9,63202	0,870	+ 0,14943	9,17442
705	41844	62163	875	14286	15490
710	40845	61114	880	13636	13470
0,715	+ 0,39860	9,60054	0,885	+ 0,12994	9,11376
720	38889	58983	890	12360	09200
725	37931	57900	895	11732	06937
0,730	+ 0,36986	9,56804	0,900	+ 0,11111	9,04576
735	36054	55696	905	10497	02108
740	35135	54574	910	09890	8,99520
0,745	+ 0,34228	9,53438	0,915	+ 0,09290	8,96800
750	33333	52288	920	08696	93930
755	32450	41122	925	08108	90892
0,760	+ 0,31579	9,49940	0,930	+ 0,07527	8,87662
765	30719	48741	935	06352	84210
770	29870	47524	940	06383	80502
0,775	+ 0,29032	9,46288	0,945	+ 0,05820	8,76493
780	28205	45033	950	05263	72125
785	27388	43757	955	04712	67321
0,790	+ 0,26582	9,42459	0,960	+ 0,04167	8,61979
795	25786	41139	965	03627	55954
800	25000	39794	970	03093	49035
0,805	+ 0,24224	9,38424	0,975	+ 0,02564	8,40894
810	23457	37027	980	02041	30980
815	22699	35601	985	01523	18266
0,820	+ 0,21951	9,34146	0,990	+ 0,01010	8,00437
825	21212	32658	995	00503	7,70115
830	20482	31137	1,000	0,00000	— ∞
835	19761	29580			

σ	k	Log. k	σ	k	Log. k
1,00	0,00000	— ∞	1,38	—0,27536	9,43991
01	—0,00990	7,99568	39	28058	44805
02	01961	8,29243	40	28571	45593
1,03	—0,02913	8,46428	1,41	—0,29078	9,46357
04	03846	58503	42	29577	47096
05	04762	67778	43	30070	47813
1,06	—0,05660	8,75285	1,44	—0,30556	9,48509
07	06542	81571	45	31035	49185
08	07407	86967	46	31507	49841
1,09	—0,08257	8,91682	1,47	—0,31973	9,50478
10	09091	95861	48	32432	51098
11	09908	99597	49	32886	51701
1,12	—0,10714	9,02996	1,50	—0,33333	9,52288
13	11504	06087	52	34210	53416
14	12281	08922	54	35065	54487
1,15	—0,13043	9,11539	1,56	—0,35897	9,55506
16	13793	13966	58	36709	56477
17	14530	16226	60	37500	57403
1,18	—0,15254	9,18339	1,62	—0,38272	9,58288
19	15966	20321	64	39024	59134
20	16667	22185	66	39759	59944
1,21	—0,17355	9,23943	1,68	—0,40476	9,60720
22	18033	25606	70	41176	61465
23	18699	27182	72	41860	62180
1,24	—0,19355	9,28679	1,74	—0,42529	9,62868
25	20000	30103	76	43182	63530
26	20635	31460	78	43820	64168
1,27	—0,21260	9,32756	1,80	—0,44444	9,64782
28	21875	33995	82	45055	65374
29	22481	35181	84	45652	65946
1,30	—0,23077	9,36318	1,86	—0,46237	9,66499
31	23664	37409	88	46809	67033
32	24242	38458	90	47368	67549
1,33	—0,24812	9,39466	1,92	—0,47917	9,68048
34	25373	40437	94	48454	68533
35	25926	41373	96	48980	69002
1,36	—0,26471	9,42376	1,98	—0,49495	9,69456
37	27070	43248	2,00	50000	69897

Werthe von h
oder die Dichte des Wassers bei t° C, wenn die grösste Dichte bei 3, °9 C. = I gesetzt wird.

t° C.	h	Diff.	log h	Diff.
0	0,999882		9,9999487	
1	0,999932	50	9,9999704	217
2	0,999962	30	9,9999835	131
3	0,999988	26	9,9999948	113
3,9	1,000000	12	0,0000000	52
4	0,699994	6	9,9999974	26
5	0,999985	9	9,9999935	39
6	0,999963	22	9,9999839	96
7	0,999926	37	9,9999679	160
8	0,999876	50	9,9999462	217
9	0,999813	63	9,9999188	274
10	0,999737	76	9,9998858	330
11	0,999647	90	9,9998467	391
12	0,999544	103	9,9998019	448
13	0,999429	115	9,9997520	499
14	0,999301	128	9,9996963	457
15	0,999162	139	9,9996359	604
16	0,999010	152	9,9995698	661
17	0,998848	162	9,9994994	704
18	0,998673	175	9,9994233	761
19	0,998487	186	9,9993424	809
20	0,998290	197	9,9992567	857
21	0,998083	207	9,9991667	900
22	0,997864	219	9,9990714	953
23	0,997636	228	9,9989722	992
24	0,997397	239	9,9988681	1041
25	0,997149	248	9,9987601	1080
26	0,996890	259	9,9986472	1129
27	0,996622	268	9,9985305	1167
28	0,996345	277	9,9984098	1207
29	0,996060	285	9,9982855	1233
30	0,995684	376	9,9981215	1640

Werthe von α_1 und λ_1 *.

Barometer " '''	α_1 oder λ_1	Barometer " '''	α_1 oder λ_1	Barometer " '''	α_1 oder λ_1	Barometer " '''	α_1 oder λ_1
24. 0	0,001111	25. 3	0,001169	26. 6	0,001227	27. 9	0,001285
1	1115	4	1173	7	1231	10	1288
2	1119	5	1176	8	1234	11	1292
3	1122	6	1180	9	1238	28. 0	1296
4	1126	7	1184	10	1242	1	1300
5	1130	8	1188	11	1246	2	1304
6	1134	9	1192	27. 0	1250	3	1308
7	1138	10	1196	1	1254	4	1311
8	1142	11	1200	2	1258	5	1315
9	1146	26. 0	1203	3	1261	6	1319
10	1149	1	1207	4	1265	7	1323
11	1153	2	1211	5	1269	8	1327
25. 0	1157	3	1215	6	1273	9	1331
1	1161	4	1219	7	1277	10	1335
2	1165	5	1223	8	1281	11	1338

Werthe von α_2 und λ_2.

Thermometer. C	Thermometer. R	α_2	λ_2	Thermometer. C	Thermometer. R	2	λ_2	Thermometer. C	Thermometer. R	α_2	λ_2
0	0	1,000	1,000	11	8,8	0,961	0,960	21	16,8	0,929	0,927
1	0,8	0,996	0,996	12	9,6	0,957	0,957	22	17,6	0,926	0,924
2	1,6	0,993	0,093	13	10,4	0,954	0,954	23	18,4	0,923	0,921
3	2,4	0,989	0,989	14	11,0	0,951	0,950	24	19,2	0,920	0,917
4	3,2	0,985	0,985	15	12,0	0,948	0,947	25	20,0	0,917	0,914
5	4,0	0,982	0,982	16	12,8	0,944	0,943	26	20,8	0,914	0,911
6	4,8	0,978	0,978	17	13,6	0,941	0,940	27	21,6	0,911	0,908
7	5,6	0,974	0,974	18	14,4	0,938	0,937	28	22,4	0,908	0,905
8	6,4	0,971	0,971	19	15,2	0,933	0,935	29	23,2	0,905	0 902
9	7,2	0,968	0,967	20	16,0	0,930	0,932	30	24,0	0,903	0 899
10	8,0	0,964	0,964								

* Die Werthe von α_1 und λ_1 weichen erst in der siebenten Decimalstelle um 1 bis 2 Einheiten von einander ab und können daher in den sechs ersten als gleich betrachtet werden. Es sind überhaupt in diesen Hülfstafeln die Zahlen mit so vielen Decimalstellen eingetragen worden, als die Berechnung sehr genauer Versuche und namentlich mit solchen Wagen erfordert, deren Empfind-

Giseke, über die mit Weingeist versetzten Fruchtsäfte.

Da man nicht läugnen kann, dass die zuerst durch die Homöopathen in Aufnahme gekommene und jetzt allgemeiner werdende Form der mit Weingeist versetzten frischen Kräutersäfte eine sehr vorzügliche, d. h. leicht aufzubewahrende, gut zu nehmende, und die wirksamen Bestandtheile unverändert enthaltende ist, so werden folgende Tafeln, welche das Verhältniss zwischen frischem Kraute, Extracte, geistigem Safte und Conserve für mehrere und wichtigere Kräuter enthalten, nicht unwillkommen sein. — Die geistigen Säfte anlangend, so beruht die Angabe auf eignem Versuche des Verf. und es wurde der ausgepresste Saft allemal mit $\frac{1}{5}$ seines Gewichts Weingeist von 0,84 spec. Gewicht vermischt. Ueber die Extracte wurde die frühere Tabelle des Verf. zu Grunde gelegt, die Conserven nach der Bereitung des Herrn Dr. Bley aus 1 Theile frischem Kraute mit 2 Theilen Zucker angenommen und über das Verhältniss des trocknen Krautes zum frischen wurde, so weit es möglich war, das Lehrbuch der praktischen und theoretischen Pharmacie von Dr. Cl. Marquart benutzt.

100 Th. frisches	liefern trocknes Kraut		Extract		geistigen Saft		Conserve	
Hb. Aconiti . . .	20	Theile	4,75	Theile	60	Theile	300	Theile
„ Belladonnae . .	12½	„	3,66	„	81	„	300	„
„ Chelidonii . .	20	„	5,20	„	78	„	300	„
„ Conii mac. . .	14	„	4,75	„	78	„	300	„
„ Digitalis . . .	25	„	4,66	„	72	„	300	„
„ Gratiolae . .	20	„	3,60	„	60	„	300	„
„ Hyoscyami . .	20	„	3,63	„	72	„	300	„
„ Lactuc. viros. .	20	„	4,16	„	75	„	300	„
„ Stramonii . .	12½	„	4,50	„	60	„	300	„

Es entspricht demnach:

	gestoss. Krautes		geist. Saftes		Conserve	
1 Gr. Extr. Aconiti	4,21	Gr.	12,63	Gr.	63,15	Gr.
1 „ „ Belladonnae . .	3,41	„	22,13	„	81,97	„
1 „ „ Chelidonii . . .	3,86	„	15,00	„	57,69	„
1 „ „ Conii mac. . . .	2,93	„	16,42	„	63,15	„
1 „ „ Digitalis	5,36	„	15,45	„	64,38	„
1 „ „ Gratiolae . . .	5,56	„	16,67	„	83,34	„
1 „ „ Hyoscyami . . .	5,50	„	19,56	„	82,81	„

lichkeit 1: 1000000 ist. Nur für k sind die fünf, den fünfstelligen Logarithmen entsprechenden Decimalstellen beibehalten worden, obschon nur drei angewendet werden.

	gestoss. Krautes	geist. Saftes	Conserve
1 Gr. Extr. Lac. viros. . . .	4,80 Gr.	18,03 Gr.	72,11 Gr.
1 „ „ Stramonii . . .	2,78 „	13,34 „	66„67 „

(Archiv der Pharmac. XXIX. S. 361—364*)*.

Kleinere Mittheilungen.

Uebergang des Eisens in den Urin. Gélis hat an 24 Kranken, von denen 15 milchs. Eisen (täglich 8—12 Gran) 3 Vallet'sche Pillen (täglich 20 Gr.), 2 Eisenoxydhydrat (täglich 4 Grammes), 4 fein zertheiltes, durch Wasserstoffgas reducirtes Eisen nahmen und an 2 gesunden Weibern, die kein Eisen einnahmen, Versuche über den Eisengehalt des Urins angestellt. Er nahm allemal von dem ganzen, in 24 Stunden gelassenen Urin 6—700 Grammen, destillirte mit 30 Gr. Salpeters., verdampfte den Rückstand und erhitzte ihn, bis mit Hülfe des aus dem Harnstoff entstandenen salpeters. Ammoniak alle organische Substanz verbrannt war. Die Salzmasse wurde in destill. W. aufgelöst, mit etwas Salzs. angesäuert und mit Schwefelkalium, Blutlaugensalz, Schwefelcyankalium und Gerbstoff geprüft. In keinem Falle zeigte eines dieser Reagentien Eisen an. Das Eisen geht also nicht in den Urin über. Dagegen weist man es leicht in den Excrementen der Kranken nach, welche mit Eisenpräparaten behandelt wurden. *(J. de Pharm.* 1841. *Mai p.* 261—271*)*.

Arsenikhaltige Phosphorsäure ist nach Woehler häufiger als man glaubt, und das Arsen entgeht leicht der Beobachtung, wenn es als Arseniks. vorhanden ist. Man muss dann vor der Prüfung durch Schwefelwasserstoff mit schwefliger S. kochen oder sich eines kleinen Marsh'schen Apparates bedienen. *(Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIX. p.* 122.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

7. Mai 1842. №. 19.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber den Urin der Schwangern und das Kiestein (Gravidin) insbesondere, von Stark. — Ueber das Kiestein, von Letheby. — Ueber einige neue fette Samenöle, von Virey.

Kl. Mitth. Reinigung des Honigs nach André. — Theobromin.

Ueber den Urin der Schwangern und das Kiestein (Gravidin) insbesondere, von Stark.

Der Verf. kann zwar den von Letheby als so untrüglich angegebenen Geruch nicht als Zeichen des Urins Schwangerer anerkennen, da er sich oft auch am Urine Anderer zeige; dagegen bestätigt er die Bildung des eigenthümlichen Häutchens in sehr vielen Fällen. Für constant hält er es indessen auch nicht, da es, in den beiden letzten Monaten besonders, wo das Kiestein überhaupt abnimmt, zuweilen gar nicht erscheint. Der Verf. beobachtete es schon in der sechsten Woche nach der Conception und von da an zu allen Zeiten. Am entwickeltsten ist das Häutchen im dritten Monate, wo auch die meisten phosphors. Salze im Urine sind. Wenn das Häutchen sich nicht bildet, so ist daran häufig eine veränderte chemische Beschaffenheit des Urins schuld; doch kommen auch Fälle vor, wo sich eine solche nicht nachweisen lässt. Thatsache ist, dass dieses Häutchen bestimmt verschieden von allen andern bisher beobachteten physiologischen und pathologischen Urinausscheidungen ist. Der Verf. erörtert seine Beschaffenheit, so wie den ganzen bei Bildung desselben Statt findenden Vorgang genauer, als die früheren Beobachter.

Der Harn Schwangerer bildet beim Stehen fast stets ein weisses, flockiges, lockeres, halb schwebendes Sediment. Am schnellsten entsteht diess in den ersten vier Monaten der Schwangerschaft, später verlaufen mehrere Stunden und zuletzt erscheint selbst in 24 Stunden nur ein unbedeutender, mehr röthlicher Niederschlag. Hat dieser N. einige Stunden bei Tage am Boden

gelegen, so lockert sich seine Oberfläche auf und kleine rundliche Theilchen lösen sich allmälig ab, steigen in die Höhe, bilden das Kiesteinhäutchen, welches später wieder zerreisst und in Stücken zu Boden fällt. Der Verf. hat sowohl das Sediment, als das Häutchen besonders untersucht.

Untersuchung des Sediments. Wenn man die flüssige Portion abgeschieden hat, so zeigt sich das Sediment von schmutzig weisslichgelber Farbe und fettigem körnigen oder klümperigen Ansehen, so dass es sich ziemlich so ausnimmt, wie manche Arten von Eiter. Es fühlt sich nicht fettig, sondern einigermassen sandig oder griesig an. In kochendem Wasser löst es sich völlig zu einer klaren Solution auf, die einen Stich ins Gelbe hat, und durchaus so aussieht, wie sehr blasser wässeriger Harn. Beim Verkühlen des Wassers setzt sich fast das sämmtliche Sediment wieder zu Boden. War davon im Verhältnisse zum Wasser nur sehr wenig in letzterem aufgelöst, so bildet sich nach dem Verkühlen kein Niederschlag.

Nachdem sich das Sediment im Wasser wieder gebildet hatte, ward die ganze Masse umgeschüttelt und Ammoniak zugesetzt, wodurch die Lösung augenblicklich vollständig und die Flüssigkeit durchaus klar wurde. Trug man in diese ammoniakalische Solution Salzsäure ein, so zeigte sich alsbald ein reichliches Präcipitat, und die Flüssigkeit erhielt die vorige trübe Beschaffenheit wieder. Schwefelsäure gab keinen Niederschlag; als man aber die Säure in Ueberschuss eintrug, entstand eine sehr geringe Trübung. Wenn man zu dem in Wasser schwebenden Sedimente Schwefelsäure setzte, löste sich dasselbe fast vollständig auf. Setzte man zu dem in Wasser schwebenden Sedimente Salpetersäure, so entstand eine völlig klare Auflösung. Salz- und Essigsäure äusserten auf das in Wasser schwebende Sediment keine merkliche Wirkung.

Kalilauge löste das in Wasser schwebende Sediment auf, welches dann mittels Salzsäure, aber nicht mit Schwefelsäure, wieder gefällt werden konnte.

Man löste das Sediment in kochendem Wasser auf und setzte, während des Kochens, Alkohol zu, allein es trat weder ein Niederschlag, noch sonst die geringste Veränderung ein.

Das vom Harne getrennte noch feuchte Sediment ward mit dem gleichen Volum von Schwefeläther zusammengeschüttelt. Als man die Mischung stehen liess, schied sie sich in zwei Portionen, von denen die oberste, ätherische, schmutzigweiss und, wegen der vielen anscheinend darin nur schwebenden festen Theilchen, völlig undurchsichtig, die untere wässerige aber viel blasser gefärbt war. Das in dieser sich bildende Präcipitat hatte ein lockeres, flockiges Ansehen.

Wenn man die ätherische Portion abschied und eine Zeit lang stehen liess, so sammelte sich der Aether, anscheinend ganz rein, an der Ober-

fläche, während sich eine dicke, gummiartig aussehende Flüssigkeit zu Boden setzte. Man goss etwas von dieser auf Schreibpapier, wodurch jedoch kein fettiger Fleck veranlasst ward. Den Rest kochte man mit etwas Wasser, und es bildete sich so allmälig eine homogene Auflösung. Während der Aether verdunstete und die gummiartige Substanz sich auflöste, fiel ein schwerer grellrother, krystallinischer Sand auf den Boden des Gefässes. Bei einem der Versuche bildeten sich während des Kochens der Flüssigkeit nur wenige Krystalle; allein als man jene eine Stunde lang ruhig stehen gelassen, fiel noch eine ziemliche Menge grellrother Krystalle zu Boden. Nach dem Verkühlen nahm die Flüssigkeit eine völlig milchartige Farbe an, da sich ein reichlicher weisser Niederschlag bildete, und als man etwas davon auf eine Glastafel goss, nahm sie sich ganz so aus, wie ein Tropfen wässeriger Milch.

Da der Harn der Schwangern einen sehr starken übeln Geruch verbreitet, welchen mehrere Schriftsteller mit dem des alten Käses verglichen haben, so verfiel der Verf. darauf, Harn, dessen chemische Eigenschaften ermittelt worden, mit einer gewissen Menge Milch zu vermischen und dann zu untersuchen, ob sich bei der chemischen Analyse dieselben Resultate ergeben würden, wie bei der Untersuchung des Harnes der Schwangern.

Bei dem ersten Versuche dieser Art tröpfelte er Milch in Harn, in welchem weder Säuren noch Alkalien irgend einen bemerkbaren Niederschlag zu Wege brachten, bis die Mischung dieselbe Farbe angenommen hatte, wie sie der Harn der Schwangern besitzt, wenn man ihn mit seinem Sedimente umgeschüttelt hat. Die Aehnlichkeit war so täuschend, dass man die eine Flüssigkeit leicht mit der andern hätte verwechseln können.

Als man etwas von diesem mit Milch versetzten Harne kochte, zeigte sich keine Veränderung, und wenn man während des Kochens Alkohol zusetzte, entstand kein Niederschlag. Die Salpetersäure erzeugte ein Präcipitat, welches durch gelinde Erwärmung der Flüssigkeit nicht betheiligt, aber durch Kochen theilweise aufgelöst ward. Diess rührte wahrscheinlich daher, dass die Theilchen des Präcipitats durch die Hitze fester mit einander verbunden wurden. Als man zu dieser noch heissen Flüssigkeit Kalilauge zusetzte, zeigte sich keine Veränderung.

Als zu einer Portion des mit Milch vermischten Harnes Essigsäure zugesetzt wurde, trat keine sehr bemerkbare Veränderung ein, wiewohl man, als man die Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte untersuchte, kleine flockige Theilchen deutlich in derselben schwimmen sah. Durch das Kochen der Flüssigkeit ward keine weitere Veränderung bewirkt. Als sie kühler wurde, zeigte sich der Niederschlag weit deutlicher.

Als man zu dem kalten, mit Milch versetzten Harne Salzsäure zusetzte,

zeigte sich keine merkliche Veränderung; als man ihn aber bis zur Siedetemperatur erhitzte, schlug sich ein geringes käsemadenartiges Präcipitat nieder. Schwefelsäure erzeugte dasselbe, aus feinen Theilchen bestehende Präcipitat wie Salzsäure, und nachdem man die Flüssigkeit stark umgeschüttelt hatte, schied es sich in Gestalt flockiger geronnener Milch ab und schwamm auf der Oberfläche. Als man Aetzkali zusetzte, zeigte sich keine Veränderung. Ammoniak konnte im Ansehen des mit Milch vermischten Harns, selbst wenn dieser gekocht wurde, keine Veränderung zu Wege bringen.

Dieser Versuch wurde mit verschiedenen Milchquantitäten mehrmals wiederholt. Setzte man nur sehr wenig Milch zu, so liess sich durch kein Reagens die geringste Veränderung bewirken.

Man vermischte hierauf etwas Milch mit dem Harne von einer Schwangern, von dem dessen Sediment getrennt worden war, da das letztere, wie es schien, den sämmtlichen oder fast sämmtlichen eigenthümlichen Stoff enthielt.

Durch Kochen wurde diese Mischung in keiner Weise verändert. Ammoniak beseitigte sehr vorübergehend, doch nicht gänzlich, die Trübung der Flüssigkeit, in der sich bald darauf ein reichliches flockiges Präcipitat bildete, welches durch zugesetzte Schwefelsäure nicht aufgelöst, sondern in ein flockiges Präcipitat verwandelt ward, welches an die Oberfläche der Flüssigkeit stieg, so dass diese vollkommen hell wurde. Dieses letztere Präcipitat war in Ammoniak nicht auflöslich. Aetzkali hatte in jeder Beziehung dieselbe Wirkung auf den mit Milch versetzten Harn der Schwangern. Salpeter-, Schwefel-, Salz- und Essigsäure erzeugten einen reichlichen flockigen Niederschlag, welcher in Ammonium nicht auflöslich war; allein wenn Ammonium in Ueberschuss zugesetzt wurde, bildete sich zu dem vorigen noch ein neues Präcipitat. Dieser Versuch wurde oft und stets mit demselben Erfolge wiederholt; nur wenn die Milch in sehr geringer Menge vorhanden war, äusserte keines der Reagentien irgend eine Wirkung darauf.

Man behandelte nun den mit Milch versetzten Harn mit Aether auf dieselbe Weise, wie man mit dem Harne der Schwangern selbst verfahren war, und fand, dass der Aether den sämmtlichen animalisirten Stoff, d. h., das *Caseum* der Milch, aus dem Harne in derselben Weise auszog, wie es in Bezug auf den eigenthümlichen Stoff des Harnes der Schwangern der Fall gewesen war.

Die Auflösungen beider Stoffe in Aether waren nicht von einander zu unterscheiden. Die aus dem mit Milch versetzten Harne gewonnene war klebrig, undurchsichtig, von gummiartigem Ansehen und wurde, wenn man sie erhitzte, zuerst etwas heller, so wie aber der Aether verdunstete und die Temperatur sich erhöhte, in Folge eines sich bildenden weissen flockigen

Präcipitats, wieder weniger durchsichtig. Rothe Krystalle, wie sie sich bei dem animalisirten Stoffe im Harne der Schwangern gezeigt hatten, kamen nicht zum Vorscheine. Als dieser Theil der ätherischen Auflösung sich abkühlte, theilte der Niederschlag der Flüssigkeit ein trübes Ansehen mit, und als Ammoniak zugesetzt ward, wurde die Flüssigkeit etwas heller, da ein Theil des Präcipitats sich auflöste, und hierauf fiel ein neues Präcipitat zu Boden, welches sich durch Salpetersäure zum Verschwinden bringen liess, worauf die Flüssigkeit in ihrer ursprünglichen Trübung erschien. Schwefelsäure veranlasste in der ätherischen Auflösung eine stärkere Trübung, indem sich ein neues Präcipitat bildete, welches durch Ammonium beseitigt ward, wenn man davon nur bis zur Sättigung der Säure zusetzte, worauf die Flüssigkeit wieder in ihrer frühern Trübung erschien.

Aus seinen Versuchen hatte der Verf. die Ueberzeugung gewonnen, dass die eigenthümliche Substanz des Harnes sich von den übrigen Ingredienzien dadurch trennen lasse, dass man einen Theil des Harnes oder seines Sedimentes mit einem gleichen Theile Aether zusammenschüttelte. Die Auflösung in Aether wurde bereitet, ein wenig davon auf einer Glasplatte ausgebreitet und mit dem Mikroskope untersucht.

Ueber 60 Proben vom Harne verschiedener Schwangern wurden auf diese Weise untersucht, und in allen erkannte man deutlich Kügelchen, welche denjenigen der Milch ziemlich ähnlich waren. Die ganze ätherische Portion schien in der That aus Kügelchen zu bestehen, die in einer zähen, gummiartig aussehenden Feuchtigkeit schwammen, welche vollkommen durchsichtig war. Die Kügelchen dagegen waren weisslich, und wenn das Licht sie von der Seite traf, so opalescirten sie in der Weise, dass sie sehr deutlich zu erkennen waren. Die Kügelchen waren in allen Fällen rund, und ihr Färbestoff schien sich in deren äussern Hülle zu befinden, da bei durchfallendem Lichte deren Mittelpunkt durchsichtig und eine schwache opalescirende Färbung an deren Umkreis erschien. Diese Kügelchen bildeten auf dem Glase zerstreute Gruppen, die sich, je nachdem die Masse dicker oder dünner aufgetragen worden, verschiedentlich gestaltet hatten. Wo nur eine dünne Lage gewesen war, zeigten sich die Kügelchen vereinzelt. Zuweilen lagen drei oder mehr dicht aneinander, oder sie waren zu kleinen kugelförmigen Körpern verbunden, bei denen man jedoch leicht erkannte, dass sie aus denselben winzigen Kügelchen zusammengesetzt waren.

Wo die Lage dicker gewesen war, zeigten sich die Kügelchen zu sehr unregelmässigen Massen gruppirt, an denen jedoch die einzelnen Kügelchen ebenfalls deutlich wahrzunehmen waren, während die Zwischenräume zwischen jenen Gruppen mit sehr zahlreichen einzeln liegenden Kügelchen ausgefüllt waren.

Da die Kügelchen, wenn man sie mittels Aethers von dem übrigen Harne getrennt hatte, in solcher Menge und Deutlichkeit vorhanden waren, fühlte der Verf. sich bewogen, das auf Glas trocken gewordene natürliche Sediment zu untersuchen. Er fand, dass es im frischen Zustande ganz aus Kügelchen bestand, die in keiner Beziehung, weder im allgemeinen Ansehen, noch in der Art der Gruppirung, von den beschriebenen verschieden waren. Wenn man aber das Sediment einen Tag lang mit dem Harne bedeckt hatte stehen lassen, bevor man es der Untersuchung wegen abschied, so bildeten die Kügelchen, wenn sie in einer sehr dünnen Schicht auf dem Glase ausgebreitet waren, gewöhnlich Linien, die unter rechten Winkeln auf einander trafen, oder Massen, die mit solchen Linien in Verbindung standen und deren Zwischenräume ebenfalls mit vereinzelten Kügelchen ausgefüllt waren.

Zunächst untersuchte man nun den gesammten Urin, bevor sich der Niederschlag in demselben gebildet hatte, um dem Einwurfe zu begegnen, dass die beschriebenen Erscheinungen von chemischen Veränderungen herrührten. Jede untersuchte Probe vom Harne Schwangerer enthielt dieselben Kügelchen in grösserer oder geringerer Menge, je nach dem Stadium der Schwangerschaft. Die meisten Kügelchen schwimmen einzeln umher; hier und da hängen sie aber zu zwei, drei oder mehr Stücken zusammen, oder sie bilden zuweilen auch grössere Massen, die aber deutlich aus winzigen Kügelchen von gleicher Grösse bestehen. Sie sind auch weit durchsichtiger, als sie sich später im Sedimente zeigen, und gleichen den Albumen-Kügelchen weit mehr, die man in eiweissstoffhaltigem Harne findet.

Der gesammte Harn, mit welchem dessen Sediment durch Schütteln vermengt worden war, wurde ebenfalls unter dem Mikroskope untersucht, und man fand, dass es aus Kügelchen bestehe, die im Ansehen durchaus nicht von den im frischen, noch klaren Harne befindlichen verschieden waren, ausser dass sie etwas mehr opalescirten und in dieser Beziehung den ächten Milchkügelchen mehr glichen. Uebrigens ist das Milchkügelchen, wie man es in der unverdorbenen Milch antrifft, weit undurchsichtiger, als das Kügelchen im Harne der Schwangern, ehe dasselbe im Sedimente zu Boden gefallen ist. Sie erscheinen indess nach dem Gerinnen der Milch noch undurchsichtiger. In dieser Beziehung verhält sich das Milchkügelchen, was die weniger bedeutenden Veränderungen betrifft, ganz ähnlich, wie das Kügelchen im Harne der Schwangern. Beide werden, wenn sie aus ihren Solutionen niedergeschlagen werden, weniger durchsichtig.

Diese Erscheinungen bietet der sedimentäre Theil des Harns der Schwangern, sowohl im frischen Zustande, noch im Harne aufgelöst, als bereits in Form eines Sediments niedergeschlagen oder mittels Aethers abgeschieden,

dar. In allen diesen Zuständen besteht er aus deutlichen durchsichtigen oder durchscheinenden Kügelchen, welche im durchscheinenden Zustande eine auffallende Aehnlichkeit mit den Kügelchen des Serums, aber in ihrem sedimentären Zustande eben so täuschende Aehnlichkeit mit frischen Milchkügelchen haben. Die Frage in Betreff der eigentlichen Natur dieser Substanz ist somit auf ein sehr enges Feld verwiesen. Die chemischen Eigenschaften und Details der Structur beweisen deutlich, dass sie von Albumin und Casein, den beiden ihr ähnlichsten animalischen Stoffen, wesentlich verschieden ist. Vom Eiweissstoffe weicht sie darin ab, dass sie sich in heissem Wasser auflöst, in welchem Albumin coagulirt, und vom Käsestoffe darin, dass sie durch Schwefel- und Salpetersäure, welche das Casein verdichten, auflöslich gemacht wird.

Uebrigens müssen wir unter den animalischen Stoffen auch die Charaktere der Gelatine ins Auge fassen, bevor wir in Bezug auf die Natur des fraglichen Stoffes uns entscheiden. Untersucht man einen Tropfen von der Auflösung der Gelatine in Wasser unter dem Mikroskope, so bemerkt man darin ebenfalls deutliche durchsichtige runde Kügelchen von der Grösse der Milchkügelchen. Schüttelt man Aether mit dieser Solution zusammen, so nimmt derselbe auch diese thierische Substanz in sich auf, wie er es mit *Caseum*, *Albumen* und dem eigenthümlichen Stoffe des Harns der Schwangern thut; und wenn man die ätherische Auflösung unter dem Mikroskope untersucht, so zeigen sich die Kügelchen darin unverändert.

Die Gelatine gleicht demnach dem eigenthümlichen Stoffe des Harnes der Schwangern in sofern, als beide aus gleichartig gestalteten Kügelchen bestehen und in Säuren und Alkalien, so wie in heissem Wasser, auflöslich sind. Die eigenthümliche Substanz des Harnes wurde nun mit Gerbestoff geprüft, um zu ermitteln, ob dieselbe sich gegen dieses Reagens anders verhalte, als die Gelatine.

Man sammelte etwas noch vom Harne feuchtes natürliches Sediment, und setzte demselben, nachdem man es in kochendem Wasser aufgelöst und wieder bis zur Blutwärme hatte verkühlen lassen, etwas Galläpfelextract zu. Es entstand ein geringer flockiger Niederschlag, der an die Oberfläche der Flüssigkeit stieg. Als derselbe mit der Flüssigkeit zusammengeschüttelt und bis zur Siedetemperatur erhitzt wurde, löste er sich ganz auf, so dass die Flüssigkeit völlig klar ward.

Der Schluss ist demnach: dass diese Substanz ein Stoff *sui generis*, ein Elementarstoff sei, der gewissermaassen als das Verbindungsglied zwischen Eiweissstoff und Gelatine gelten könne. Der Verf. schlägt vor, denselben Gravidine zu nennen, was zugleich auf dessen Vorkommen im Harne der Schwangern und auf dessen

Schwere hindeutet, vermöge deren er sich beim Verkühlen des Harnes zu Boden setzt. Den Namen **Kiestein** behält er zur Bezeichnung des Häutchens bei, welches sich durch die Zersetzung dieses eigenthümlichen animalischen Stoffs bildet.

Durch die Zersetzung der in dem Harne der Schwangern befindlichen Kügelchen entstehen jene Veränderungen, die mit der Bildung des Kiestein-Häutchens endigen. So wie die Zersetzung der Kügelchen Statt hat, entwickeln sich im Harne harnsaure und purpursaure Salze, und sobald diese grösstentheils wieder zersetzt worden und neue Verbindungen eingegangen sind, stellt sich das phosphorsaure Tripelsalz ein. Die Gravidinekügelchen durchlaufen jedoch mehrfache Veränderungen, bevor sie in dasjenige Stadium treten, in welchem das phosphorsaure Tripelsalz der vorherrschende Bestandtheil wird.

Wenn das natürliche Sediment, nachdem es im Winter 3—4, im Sommer 2 Tage auf dem Grunde des Harnes gelegen, mit Aether behandelt und die ätherische Portion mit ein wenig Wasser versetzt und ins Kochen gebracht wurde, so fiel ein schweres rothes krystallinisches Sediment in Menge zu Boden, indem man, mit Hülfe des Mikroskops, bei durchfallendem Lichte deutliche cubische Krystalle von dunkelbrauner Farbe erkannte. In anderen Fällen zeigten die Krystalle verschiedene rhomboëdrische Formen, allein auch dann war ihre Farbe purpurröthlich oder braun. Einige grosse ovale Kügelchen mit durchsichtigem Kerne und farbigem Umkreise wurden ebenfalls wahrgenommen.

Die wässerige Portion desselben Sediments liess, nachdem sie mit Aether behandelt worden war, und dann bis zur Siedetemperatur erhitzt wurde, einen grellrothen krystallinischen Sand in beträchtlicher Menge zu Boden fallen. Derselbe bestand aus Krystallen von verschiedenen Formen, unter denen der Würfel, das Rhomboëder und rhomboëdrische Prisma am häufigsten vorkamen. Auch einige dreieckige Prismen des phosphorsauren Tripelsalzes waren deutlich zu erkennen; dann einige der von Wollaston als die gewöhnliche Form des kleesauren Kalks beschriebenen platten Octaëder, endlich ein paar Krystalle, deren Natur durchaus räthselhaft blieb. Ferner sah man ziemlich viele kleine Kügelchen über die Oberfläche zerstreut und gruppenweise oder einzeln grössere dunkelgeränderte, ovale Kügelchen mit durchsichtigen Kernen. Die Würfel, Rhomboëder und rhomboëdrischen Prismen hatten sämmtlich die früher erwähnte tiefbraune oder purpurröthliche Farbe und waren offenbar krystallisirte Harnsäure oder Purpursäure, oder *Composita* dieser Säuren.

Bei einem der angewandten Processe wurden Krystalle, die dem *Oxidum cysticum* sehr ähnlich waren, in grosser Menge erzeugt. Eine Portion Harn, von welcher der grösste Theil des Sediments abgeschieden worden, wurde

bei gelinder Wärme bis zur Trockniss abgeraucht, gegen das Ende des Processes ward jedoch die Temperatur in dem Grade gesteigert, dass der letzte Rest von Feuchtigkeit ausgetrieben wurde. Dann setzte man Wasser zu und erwärmte die Mischung von Neuem. Als man ein wenig von dieser Feuchtigkeit unter dem Mikroskope untersuchte, fand man zahlreiche schöne, grosse, mehr oder weniger durchsichtige sechsseitige Krystalle von *Oxidum cysticum.*

Wenn das Kiestein - Häutchen zu Boden gefallen ist und der ganze Harn einen unerträglichen Geruch verbreitet, bemerkt man fast durchaus keine Krystalle, ausser den farblosen dreieckigen des phosphorsauren Tripelsalzes, und dabei sind der Kügelchen offenbar viel weniger. Es scheint in der That, als ob alle bei der Zersetzung des Harnes vorkommenden wichtigen Veränderungen von der Auflösung dieser Kügelchen herrühren, deren Bestandtheile dann neue Verbindungen eingehen.

Als man zu dieser Flüssigkeit, in welcher, nachdem man sie umgeschüttelt hatte, deren Sediment schwebte, Ammoniak setzte, löste sich Alles auf, so dass sie klar und durchsichtig wurde; und als man später Salzsäure zusetzte, entstand nur eine schwache opalescirende Färbung. Nachdem die Flüssigkeit einige Minuten lang gestanden hatte, zeigte sich ein unbedeutender, aber doch deutlich erkennbarer Niederschlag, der sich durch Kochen wieder zum Verschwinden bringen liess.

Der Zusatz von Aetzkali zu der Flüssigkeit, in welcher deren Sediment schwebte, bewirkte ebenfalls dessen Auflösung, und als später Schwefelsäure eingetragen wurde, entstand eine schwache Opalescenz, die sich ebenfalls durch Kochen beseitigen liess. Wenn man zu der Flüssigkeit, in welcher das Sediment schwebte, Salpetersäure setzte, so entstand vollständige Auflösung. Durch Salpetersäure ward anfangs kaum irgend eine Veränderung bewirkt; aber allmälig löste sich das Sediment auf, und nach geraumer Zeit war die Flüssigkeit ziemlich, aber doch nicht völlig, hell und durchsichtig. Schwefelsäure brachte ebenfalls anfangs kaum irgend eine Veränderung im Ansehen der Flüssigkeit zu Wege. Nach einiger Zeit löste sich jedoch das Sediment auf, obwohl die Flüssigkeit eine schwache opalescirende Farbe beibehielt.

Wiewohl die chemische Untersuchung der ätherischen Portion des Sediments im Allgemeinen obiges Resultat gab, so war man doch in mehreren Fällen, wo die gewöhnlich vorkommenden rothen Krystalle in vorzüglich grosser Menge zu Boden gefallen waren, nicht im Stande, mit Säuren oder Alkalien irgend eine Reaction in der zurückgebliebenen Flüssigkeit zu bewirken; allein in diesen Fällen zeigte sich auch beim Verkühlen der mit Wasser abgekochten Flüssigkeit nie ein weisser flockiger Niederschlag. Die sämmtliche gummiartige Substanz schien in die rothen krystallinisch aussehenden

Partikelchen übergegangen zu sein. Diess liess sich nur wahrnehmen, wenn das Sediment über 24 Stunden lang mit dem Harne bedeckt gestanden hatte, bevor man dasselbe untersuchte.

Als die unterste wässerige Portion genau untersucht wurde, bemerkte man am Boden des Gefässes einige grosse grellrothe krystallinische Theilchen, und als man die Flüssigkeit kochte, fielen, indem der Aether allmälig entwich und das Sediment sich auflöste, mehr von den schweren grellrothen Krystallen zu Boden. So lange die Flüssigkeit heiss war, hatte sie eine blasse Farbe, gerade wie wässeriger Harn, und war ganz hell und durchsichtig; nach dem Verkühlen zeigte sich jedoch wieder ein weisses flockiges Präcipitat, welches der Flüssigkeit ein milchartiges Ansehen ertheilte.

Zu einem Theile dieser Solution ward, während sie noch warm war, Ammoniak zugesetzt, wodurch keine bemerkbare Veränderung bewirkt ward. Beim Verkühlen bildete sich indess ein Niederschlag.

Die nachstehenden Versuche wurden mit dieser Flüssigkeit im kalten Zustande angestellt, nachdem sie umgeschüttelt und das Sediment dadurch mechanisch in ihr vertheilt worden war. Man setzte zu einem Theile dieser Flüssigkeit Ammoniak, wodurch das sämmtliche darin schwebende Sediment augenblicklich aufgelöst und dieselbe völlig klar wurde; nachdem sie aber wenige Secunden gestanden, kam ein reichlicher flockiger Niederschlag zum Vorscheine, welcher sich in der bis zum Siedepunkte erhitzten Flüssigkeit nicht wieder auflöste, woraus hervorgeht, dass das von dem Ammonium gefällte Sediment ganz anderer Art war, als dasjenige, welches dadurch aufgelöst worden war. Denn das letztere löste sich in der kochenden Flüssigkeit auf, und das erstere nicht. Als man zu der Flüssigkeit, in welcher sich durch Zusetzen von Ammoniak ein Niederschlag gebildet hatte, Salzsäure hinzufügte, löste sich Alles, unter reichlicher Entbindung weisser Dämpfe, auf, so dass die Flüssigkeit vollkommen klar und durchsichtig wurde. Dasselbe geschah, als man Salpetersäure zusetzte, wobei sich ungefähr eine gleiche Menge weisser Dünste entwickelte. Schwefel- und Essigsäure lösten das ammoniakalische Präcipitat ebenfalls auf; allein von den weissen Dämpfen bildete sich dabei nur eben so viel, dass man sie deutlich erkennen konnte. Zu einer andern Portion derselben Flüssigkeit, in welcher sich das Sediment schwebend befand, ward Schwefelsäure gesetzt, aber dadurch keine Veränderung bewirkt. Als aber später Ammoniak hinzugefügt wurde, löste sich Alles auf; und als die Auflösung ein wenig gestanden hatte, erschien ein neuer Niederschlag, welcher sich in der bis zum Siedepunkte erhitzten Flüssigkeit nicht wieder auflöste. Ganz das Nämliche ereignete sich, als Salz- oder Essigsäure zugesetzt wurde.

Wenn die Flüssigkeit in höherem Grade verdünnt war, oder auch aus

andern Gründe, lösten Salpeter- und Essigsäure das in ihr schwebende Präcipitat auf, und Schwefel- und Salzsäure thaten dasselbe, indem sie nur eine geringe opalescirende Trübung zurückliessen. Etwas von dem von selbst erfolgten Präcipitate wurde auf einem Glimmerplättchen der Rothglühhitze unterworfen; es entwickelte dabei einen starken ammoniakalischen Geruch und verwandelte sich in eine harte schwärzliche Asche.

Harn, von seinem Sedimente getrennt. Erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Siedepunkte, und setzt man dann Alkohol zu, so tritt keine Veränderung ein.

Setzt man dem von seinem Sedimente getrennten Harne Ammoniak zu, so erfolgt ein reichlicher Niederschlag, welcher durch Salz- und Salpetersäure, unter Entbindung vieler weisser Dämpfe, aufgelöst wird, welche das Gefäss, in dem man den Versuch anstellt, füllen. Auch durch Schwefel- und Essigsäure wird derselbe, doch ohne Entwickelung von Dämpfen, aufgelöst. Durch das Zusetzen von Salz-, Essig-, Salpeter- oder Schwefelsäure ward kein Niederschlag oder überhaupt keine bemerkbare Veränderung bewirkt. Säuerte man aber diesen Theil des Harnes schwach mittels Salpetersäure und setzte man dann kleesaures Ammoniak zu, so erfolgte ein Niederschlag.

Setzt man zu diesem Theile des Harns eine Auflösung von Aetzsublimat, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, welcher sowohl in Salpeter- als in Salzsäure ungemein auflöslich ist.

Liess man etwas von diesem Harne bis zur Trockniss verdampfen und goss man dann, zur Auflösung der löslichen Stoffe, ein wenig Wasser darauf, so erhielt man eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, welche durch Zusetzen eines Tropfens Salpetersäure in eine feste Masse von den schuppenförmigen Krystallen des salpetersauren Harnstoffs verwandelt wurde.

Der gesammte Harn der Schwangern. Der Harn ist beim Lassen desselben gewöhnlich schwach säuerlich, was von der Anwesenheit von Milchsäure herzurühren scheint. Erhitzt man den Harn, so wird das Sediment aufgelöst; allein durch die Erhöhung der Temperatur bis zum Siedepunkte wird keine Trübung zu Wege gebracht. Wenn der Harn sich verkühlt, so schlägt sich das Sediment anscheinend durchaus unverändert nieder.

Wenn man zu dem kalten und durch Schütteln mit seinem Sedimente vermengten Harne Ammoniak zusetzte, so löste sich Alles auf; nach wenigen Sekunden liess sich jedoch wieder Trübung wahrnehmen, welche allmälig zunahm, bis ein reichlicher flockiger Niederschlag eintrat. Dieses Präcipitat löste sich in der bis zum Siedepunkte erhitzten Flüssigkeit nicht, wohl aber bei Zusetzung von Salz-, Schwefel-, Salpeter- und Essigsäure auf. Wenn man Salz- und Salpetersäure eintrug, so entwickelten sich reichliche weisse

Dämpfe, welche das Gefäss, in dem der Versuch angestellt wurde, erfüllten; wogegen sich bei Anwendung von Schwefel- und Essigsäure nur wenige falsche Dämpfe entbanden. Die so entstehenden Auflösungen waren, wenn man Salpeter-, Salz- oder Essigsäure angewandt hatte, sehr durchsichtig; wenn jedoch Schwefelsäure zur Auflösung des ammoniakalischen Niederschlags benutzt worden war, so nahm die Solution durch das Stehen eine schwach opalescirende Farbe an.

Wenn man, nachdem man das Sediment durch Umschütteln im Harne vertheilt hatte, Kalilauge in denselben tröpfelte, so wurde die Flüssigkeit hell, und später zeigte sich, wie beim letzten Experimente, ein Präcipitat, welches sowohl durch Salz-, als durch Schwefel-, Salpeter- und Essigsäure aufgelöst wurde.

Als zu dem Harne, in welchem dessen Sediment schwebte, Schwefelsäure zugesetzt wurde, löste sich Alles auf, und dasselbe geschah bei der Anwendung der Salpetersäure. Salz- und Essigsäure hatten jedoch, wie es schien, keine Wirkung auf das Sediment, indem der Harn, nach deren Zusetzung, so trübe blieb, wie zuvor. Behandelte man den ganzen Harn in derselben Weise mit Aether, wie es früher mit dem Sedimente geschehen war, so hatte die Solution dasselbe Ansehen, und die Resultate waren überhaupt dieselben.

Aus diesen Versuchen ging deutlich hervor, dass das natürliche Sediment des Harns von demjenigen sehr verschieden ist, welches sich beim Zusetzen eines Alkali bildet; denn das natürliche Sediment ist in der Flüssigkeit, wenn dieselbe erhitzt wird, so wie in Alkalien, nicht aber in Salz- oder Essigsäure auflöslich; während das letztere Präcipitat sich in der heissen Flüssigkeit nicht, dagegen aber in Salz- und Essigsäure auflöste.

Man kochte einen Theil des gesammten Urins uud goss, als er noch heiss war, Alkohol hinein; allein es trat keine Veränderung ein. Zu einer andern, ebenfalls erhitzten Portion setzte man Essigsäure, wobei sich jedoch die Gegenwart von Albumin oder Casein eben so wenig kund gab. *(Edinb. med. and surg. Journal No. CL. Januar* 1842; *durch* Froriep's *Not. No.* 459 *und* 460*)*.

Ueber das Kiestein, von Letheby.

Bekanntlich hat Nauche als Symptom der Schwangerschaft die Gegenwart eines eigenthümlichen Körpers im Urine angegeben, den er Kiestein

nennt. Die Thatsache ist von EGUISIER * und BIRD (GUY's Hospit. reports No. 11) bestätigt, auch im Wesentlichen von LEHMANN richtig befunden worden, nur giebt letzterer die Eigenthümlichkeit des Kiesteins — die in der That auch noch nicht bewiesen worden — nicht zu, sondern erklärt es für ein Gemenge einer Proteinverbindung mit phosphorsauren Salzen. — Auch unser Verf. hat Beobachtungen über den Gegenstand ang stellt. Seine Bemerkungen dienen aber weniger zu Aufklärung der Sache selbst, als zu Bezeichnung einiger anzuwendenden Cautelen, wenn man vor Täuschung sicher sein will.

Nach dem Verf. muss der Urin der Schwangern nur bei völliger Gesundheit, und zwar am besten der Morgenharn, genommen werden. Man lässt ihn bei 70° F. in einem hohen Cylinderglase stehen (bei niederer Temperatur scheidet sich das Kiestein oft nicht aus); nach 2—3 Tagen wird der Harn trübe, später erscheint ein Häutchen, welches immer dicker wird. Dieses Häutchen riecht wie faulendes rohes Fleisch (nach BIRD wie faulender Käse). Dieser Geruch ist die beste Unterscheidung von anderen Häutchen, die sich auf ammoniakalisch gewordenem Urine bilden; letztere sind stets von von Ammoniakgeruch begleitet und fallen beim Schütteln leicht zu Boden, was das Kiestein nicht thut. — BIRD beobachtete in 27 unter 30 Fällen das Kiesteinhäutchen; M'PHERTERS und PERRY in Philadelphia in 24 unter 27 Fällen; die negativen Fälle gehörten kranken Weibern an. Der Verf. selbst erhielt in 48 unter 50 Fällen ein affirmatives Resultat. Alle drei Beobachter konnten das Kiesteinn ie weder vor der Schwangerschaft noch nach der Geburt auffinden; unmittelbar nach der Entbindung wurde es indessen vom Verf. noch regelmässig beobachtet.

Das Kiesteinhäutchen hat ein fettiges Ansehen. Unter dem Mikroskope zeigt es eine Menge kleiner Kügelchen von $\frac{1}{8000}$ bis $\frac{1}{32000}$ Zoll Durchmesser; diese zerbersten nach einiger Zeit, vereinigen sich zu Kuchen und nun erscheinen reichliche Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Die Kügelchen sind in Aether ganz unlöslich. Vor dem Trübewerden des Urins können sie durchaus nicht in demselben wahrgenommen werden. Sie sind in Alkalien und kochender Essigs. löslich und verhalten sich dem coagulirten Eiweiss und Faserstoffe ganz ähnlich.

---

* Dieser fand den Morgenharn Schwangerer blass und sauer, nicht coagulirbar. Beim Stehen erschien das Kiestein in leichten Flocken, die sich auf der Oberfläche zu einer festen, körnig-fettigen weissen Haut vereinigten. Nach der Bildung des Häutchens erst wurde der Harn trübe, das Häutchen zerriss und fiel in Stücken zu Boden. — ROUSSEAU beobachtete Aehnliches im Urine trächtiger Thiere. D. Red.

Der Verf. glaubt mit BIRD, dass in der Bildung des Kiesteins die mit Beginn der Schwangerschaft ebenfalls eintretende erhöhte Thätigkeit der Brustdrüsen grossen Antheil habe. Es werde nämlich eine Art unvollkommener Milch gebildet, diese aber, da sie keinen Abzug habe, wieder resorbirt und ihre Bestandtheile zum Theil durch die Nieren ausgeschieden. — Thatsache ist, dass die Ausscheidung des Kiesteins erst mit dem Alkalischwerden des Urins beginnt und dass die Kiesteinkügelchen aus phosphorsaurer Ammoniakmagnesia, eingehüllt durch Häutchen einer coagulirten Proteinverbindung, bestehen. (*Lond. med. Gaz. XXIX. p.* 505—506).

Ueber einige neue fette Samenöle, von VIREY.

Unter dem Namen *Graine d'Argan* kommen aus Marocco, von Madagascar, Mauritius u. s. w. die weissen, ovalen, plattgedrückten Samen eines stachlichen Strauches, dessen Frucht der Olive gleicht und ebenfalls ein ölreiches, bitterlich schmeckendes Fleisch hat. Man benutzt diese Früchte auf Oel und die Oelkuchen zur Viehfütterung. Die dicken und sehr harten Samenkerne selbst haben 3 Zellen, von denen 2 regelmässige abortiren, die dritte aber den eben beschriebenen Samen enthält, welcher ein sehr feines, von den Mauren als Tafelöl geschätztes Oel liefert. COMMERSON hat den Strauch schon als *Olivetier* beschrieben; wegen seines rothen Holzes erhielt er erst den Namen *Rubentia;* später erkannte man seine Verwandschaft mit den Rhamaren und Hilospermen. SCHOUSBOE, *Pl. marocc. pag.* 89. und RETZIUS *Obs. VI. pag.* 26 nennen der Strauch *Sideroxylum spinosum L.* LAMARCK führt ihn in den *Illustr. tab.* 132 unter der *Pentandr. monog.* an, und DECANDOLLE stellt ihn unter die Celastrineen. VIREY nennt ihn *Elaeodendrum argan* oder *Argania orientalis.* Er variirt mit grössern und kleinern Blättern, mit und ohne Dornen. Das Oel ist dem Olivenöle sehr ähnlich, zur Verseifung sehr geeignet und wird daher viel nach Marseille eingeführt.

Unter dem Namen *Graine de Béré* kennt man kleine, ovale, platte, dem Gurkensamen ganz ähnliche, rings von einem Rande umgebene, noch von schwammiger Substanz und zarten Häuten eingehüllte, in den Handel kommende Samen, deren zweilappiger Eiweisskörper sehr ölig, von mildem Geschmacke und zu Bereitung von Emulsionen geeignet ist. Das Vaterland ist der Senegal, an dessen sandigen Ufern diese Cucurbitacee wächst, ähnlich wie *Cucumis prophetarum* in Oberägypten. Die sich selbst überlasse-

nen Früchte hinterlassen eine ungeheure Menge Samen, aus denen man durch heisse Pressung das Oel gewinnt. Die Pflanze ist jedenfalls dem *Cucumis africanus Lam.* nahe verwandt.

Schon seit längerer Zeit hat man die Samen mehrerer Arten der Baumwollenstaude auf fettes Oel benutzt. Jetzt entschält man sie erst auf Mühlen, die den zu Enthülsung des Reises angewendeten ähnlich sind. Die grünlichgrauen, schleimigen und emulsiven Samen geben beim Zerquetschen viel fettes, mit Schleim vermischtes, gewöhnlich nur zum Brennen verwendetes Oel, welches sich jedoch auch sehr gut zu Oelfarben eignet und, da es nur wenig ranzig wird, im Nothfalle auch als Speiseöl dienen kann. Die Oelkuchen eignen sich sehr zu erweichenden Ueberschlägen. *(Journ. de Pharm.* 1841. *Août. p.* 504—508*)*.

Kleinere Mittheilungen.

Reinigung des Honigs nach André. Ein Theil Honig wird mit gleicher Gewichtsmenge Wasser kalt vermischt, in welchem zuvor je nach der Menge des Honigs, 6—12 Bogen Fliesspapier zu Brei gerührt worden sind. Unter anhaltendem Umrühren wird das Gemenge zum Kochen erhitzt und dabei einige Minuten lang erhalten, sodann auf ein loses wollenes Seihetuch gegeben, und zwar so, dass mittels einer Schaumkelle die dicke schaumige Masse zuerst auf das Colatorium gebracht, das noch nicht ganz hell Ablaufende zurückgegeben wird. Die ganz klare dunkelweingelbe Flüssigkeit wird dann zur erforderlichen Consistenz eingedampft. Zum guten Gelingen ist besonders das Umrühren vor und während der Kochung, so wie das Erkalten vor dem Coliren nöthig. Der Papierfilz lässt sich mittels etwas Wasser leicht aussüssen, man hat keinen Verlust an Honig und spart überdiess Zeit und Brennmaterial, auch wird die chemische Zersetzung vermieden, wie eine solche bei Anwendung der Kohle, der Kreide, des Blutes nicht ganz zn vermeiden ist. Der so erhaltene Honig setzt, trotz starker Consistenz, keine Krystalle ab. *(Arch. der Pharm. XXIX. S.* 368*)*.

Theobromin findet sich nach Bley in geringer Menge auch in den Cacaoschalen. Man erhielt aus 16 Unzen 5 Gran. *(Arch. der Pharm, XXIX. S.* 201).

Intelligenz-Blatt.

Anzeige.

erleichtern, bin ich auf Verlangen bereit, bei ganzen, vollständigen Einrichtungen in Glas und Porcellain den Eingangszoll auf Glas à 1 Gr. (4½ Kr. R. Mze.) per Stück, und bei weissem Porcellain à 2 Gr. (9 Kr. R. Mze.) per Stück im Durchschnitte zu übernehmen, wodurch sie sich eine sichere Berechnung machen, und wenn sie Beides zugleich bei mir bestellen, des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in allen Standgefässen versichert halten und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas wenigstens ein Dritttheil, bei Porcellain ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische bleifreie Glas besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

Wenzl Batka in Prag.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

14. Mai 1842. №. 20.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Absorption des Humus durch die Wurzeln der Pflanzen, von Th. de Saussure.

Bekanntlich hat Liebig die Aufnahme von Humus durch die Wurzeln der Pflanzen gänzlich geläugnet, und Hartig hat 135 Millim. hohe Pferdebohnenpflänzchen in Glasröhren von 9 Millim. Weite mit einer stark gefärbten Lösung von humuss. Kali ernährt, dabei aber nur Absorption von W., ohne eine Verminderung der Humussäure bemerkt; dasselbe fand auch mit einem Decocte von reiner Dammerde Statt. Saussure behauptet nun, in Hartig's Versuche seien die Wurzeln der Pflanzen krank gewesen, theils weil man sie in zu enge Röhren gezwängt, theils weil man sie zum Theil der Einwirkung der Luft ausgesetzt hatte. Er stellte daher folgende Versuche an:

Absorption des humuss. Kalis (bereitet durch Kochen von 1 Theil gefärbter Dammerde mit $\frac{1}{2}$ Theil kohlens. Kali und 20 Theilen Wasser und angemessene Verdünnung der Lösung) durch Pferdebohnen. Die Gläser, in welche die Wurzeln eingeführt wurden, hatten im Lichten 22 Millimeter (gegen 10 Linien Rhein.) Durchmesser und 150 Millim. ($5\frac{1}{2}$ Zoll) Tiefe. Sie enthielten 50 Grammen einer Solution von humuskohlensaurem Kali, die eine dunkelbraune Farbe hatte, oder 7 Centigrammen von dem trocknen humussaurem Salze, worin die Analyse 18 Milligrammen Humus nachwies. Neben der so behandelten Pflanze hatte man in einem Gefässe von ganz derselben Beschaffenheit, wie das beschriebene, eine Portion von der Auflösung des humussauren Kalis hingestellt, um die Veränderungen zu

beobachten, welche diese Auflösung lediglich in Folge der Verdunstung und der Einwirkung der atmosphärischen Luft erleiden würde.

Nach vierzehn Tagen hatte sich das Gewicht der ursprünglich 11 Grammen schweren Pflanze um 6 Grammen vermehrt und dieselbe 135 Grammen von der Flüssigkeit absorbirt. Das absorbirte Wasser wurde täglich durch destillirtes ersetzt. Die Pflanze hatte Wurzeln getrieben, die nach ihrer ganzen Länge weiss waren; weder auf ihnen, noch auf dem Boden des Gefässes hatte sich der geringste Niederschlag gebildet. Die Flüssigkeit zeigte sich um Vieles weniger intensiv gefärbt und ungefähr so blass, als wenn man sie mit dem Doppelten ihres Volums an Wasser verdünnt hätte. Als man die rückständige Flüssigkeit, in welcher die Pferdebohnenpflanze vegetirt hatte, im Marienbade abrauchte, erhielt man 2 Centigrammen humussauren Kalis, welches 9 Milligrammen Humus enthielt.

Absorption des humussauren Kalis durch *Polygonum persicaria, L.* Man hängte die Wurzeln einer 20 Grammen schweren Pflanze von *Polygonum persicaria* in 430 Cubikcentimeter humuskohlensaurer Kalisolution ein. Diese Species eignet sich, da sie an sumpfigen Orten wächst, zu dieser Art von Versuchen weit besser, als die Pferdebohne. Die 430 Cubikcentimeter Solution enthielten 0,72 Grammen von dem trocknen humussauren Salze. Die absorbirte Flüssigkeit wurde nicht durch andere ersetzt. Nach zehn Tagen hatte sich die rückständige Flüssigkeit bis auf 65 Cubikcentimeter vermindert; ihre Farbe war dunkler, als die ursprüngliche Solution, weil gesunde Pflanzen von dem Wasser eine verhältnissmässig grössere Menge absorbiren, als von den darin aufgelösten Stoffen. Das Gewicht der Pflanze hatte sich um $3\frac{1}{2}$ Grammen vermehrt. Das von ihr absorbirte, trockne, humussaure Kali musste, dem Gewichte des Rückstandes zufolge, 0,352 Grammen betragen, und darin befanden sich 43 Milligrammen Humus.

Absorption des Dammerde-Extracts* durch *polygonum Persicaria.* Man liess gesiebte Haideerde von Meudon in dem Doppel-

* Die fruchtbare Dammerde, von welcher hier die Rede ist, braust mit Säuren nicht auf; nach dem Verbrennen lässt sie 22 Procent erdige Bestandtheile und Metalloxyde zurück, welche mit verschiedenen Salzen innig vermengt sind. Mit einer geringen Quantität Wasser gährt sie, selbst wenn die Luft durch Quecksilber davon abgesperrt ist, und dabei werden Kohlen- und Essigsäure frei, welche letztere vor der Gährung nicht darin vorhanden ist, während sich zugleich ein vorher in Wasser unauflöslicher Theil der Dammerde in einen auflöslichen organischen Stoff umbildet. Dieser Extract enthielt nach der ersten Maceration, wie es bei dem aus den meisten Dammerden der Fall ist, sehr starkgefärbten Traubenzucker, welcher hier etwa ein Viertel bildete; ausserdem viel Dextrine, eine stickstoffhaltige Substanz mit Apothem und einige

ten ihres Gewichts an Regenwasser zwei Tage lang weichen. Von 100 Grammen der filtrirten Flüssigkeit erhielt man, nachdem man sie im Marienbade abgeraucht hatte, einen schwärzlichbraunen, nicht sauren Rückstand, der, noch warm, 0,388 Grammen wog, welches Gewicht jedoch keine volle Zuverlässigkeit darbietet. Diese Substanz enthält, wie die meisten aus Pflanzenerden gezogenen Extracte, keinen völlig ausgebildeten Humus; allein aus der Lösung schlägt sich beim Abrauchen ein unauflösliches Apothem nieder, welches nichts Anderes, als eine Art von Humus ist. Deshalb hat man sie mehr als eine zur Erzeugung von Humus fähige Auflösung, als eine neue Auflösung von Humus selbst zu betrachten. Diese Extracte sind gemeiniglich stark mit Stickstoff geschwängert, und der hier in Rede stehende war es in vorzüglich hohem Grade.

Zwölf Centigrammen von diesem Extracte wurden mit 100 Grammen Wasser verdünnt, und mit der Hälfte dieser Solution ernährte man, nachdem man sie filtrirt hatte, zwei Exemplare von *Polygonum persicaria*. Die andere Hälfte wurde in ein ähnliches Gefäss gebracht und ohne Pflanze daneben gestellt. Nach den Tagen, während deren man die absorbirte Flüssigkeit durch Wasser ersetzte, nahm man die noch völlig gesunden Pflanzen heraus, die 7 Centimeter höher geworden waren und Wurzeln getrieben hatten, welche nach ihrer ganzen Länge weiss waren. Durch die Verdampfung der Probehälfte der Solution erhielt man einen trocknen Extract, welcher 39 Milligrammen wog, während der von der Flüssigkeit, in der die Pflanzen gestanden, erhaltene Extract nur 33 Milligrammen wog.

Dieser Versuch bot übrigens das Merkwürdige dar, dass 1) die Flüssigkeit, welche zur Unterhaltung der Vegetation gedient hatte, ihre Farbe zum Theil einbüsste; 2) diese Flüssigkeit völlig klar ward, während die daneben stehende Probe sehr trübe wurde; 3) die Pflanzen eine gewaltige Menge Feuchtigkeit aushauchten, die zuweilen binnen 24 Stunden das $3\frac{1}{2}$fache des Gewichts der Pflanzen betrug, während die äussere Temperatur eine Höhe von etwa 22° Celsius hatte.

Bei den Versuchen in Betreff der Absorption der organischen Extracte durch die Pflanzen litten die Wurzeln der letztern zuweilen, und diess verrieth sich durch das Schwarzwerden der Wurzeln, zumal an den Spitzen.

Spuren von salpetersaurem Ammoniak, salzsaurem Kalk und Kali. Er enthielt $14\frac{1}{2}$ Procent seines Gewichts an Asche, von welcher 3 Procent aus in Wasser löslichen Salzen bestanden, während der Verhältnisstheil des kohlensauren Kalis 10 Procent war. Auch fanden sich mit Kali versetzter phosphorsaurer Kalk und andere alkainische Salze darin. Der in Wasser nicht lösliche Theil der Asche bestand grösstentheils aus phosphorsaurem Kalke, Metalloxyden und Kieselerde.

In diesen Fällen verlor die Färbung der Flüssigkeit, während man den Abgang derselben durch Wasser ersetzte, nicht an Intensität, und der trockne Rückstand wog zuweilen mehr, als der, welchen die Flüssigkeit besessen hatte, ehe sie von dem Vegetationsprocesse afficirt worden war.

Hierdurch scheint dem Verf. die Absorption der humuss. Salze, und des Humus durch die Wurzeln erwiesen zu sein.

Dass der Humus assimilirt wird, sieht man nun schon an der schwachen Färbung der Pflanzentheile durch Absorption selbst sehr intensiv gefärbter Humuslösungen. Brasiliendecoct färbt Pferdebohnenpflanzen durch Absorption roth, dagegen die Pflanzen von *Polygonum Persicaria* gar nicht, offenbar, weil es von letzteren absorbirt wird, von ersteren nicht. Nach dem Verf. kann man den Beweis auch so führen: Lässt man Getreidekörner keimen, so verschwindet während des Wachsthums der Pflanze der Stärkmehrgehalt des Endospermums allmälig, er wird von der Pflanze assimilirt; nimmt man das Endospermum weg und setzt die Würzelchen in Dammerde, so geht das Wachsen anfangs langsamer, später aber eben so gut vor sich; es ist also das Dammerdeextract an die Stelle der Stärke getreten. In der Ausdünstung der mit Humus genährten Pflanzen finden sich nur Spuren organischer Substanz.

Der Verf. liess Pflanzen von *Polygonum Persicaria* mit Hülfe von W. in einem verschlossenen Gefässe vegetiren und fand, dass die eingeschlossene Luft nicht im Geringsten verändert wurde. Auch kein Stickstoff wurde absorbirt. Ueberhaupt lässt sich, wie Saussure meint, durch die Analysen todter Pflanzen (nach Boussingault) kein Beweis in physiologischen Dingen führen.

Der Verf. giebt zu, dass eine Pflanze blos durch atmosphärische Luft und Wasser bestehen und wachsen könne, diess sei aber immer nur kümmerlich, wie man leicht sehe, wenn man Samen in reinem Quarzsande keimen und wachsen lasse. Denn wenn man die Pflanzen erst in Dammerde sich entwickeln und hierauf in reinem Wasser weiter wachsen lässt, ist der Schluss schon unrichtig.

Der Verf. ist gerade geneigt, den Stickstoff der Pflanzen den stickstoffhaltigen Humusextracten (humuss. Ammoniak) zuzuschreiben, die sich selbst in ziemlich erschöpfter Dammerde noch finden.

Was nun die Versuche von Lucas anlangt (die Liebig anführt) nach denen Pflanzen in reinem oder mit Humus vermischtem Kohlenstaube ganz vorzüglich kräftig vegetiren (so dass eine solche Mischung von Lucas für Gewächshäuser empfohlen wird), so hat Jaume St. Hilaire das Gegentheil bemerkt und der Verf. hat gefunden, dass die Samen sehr verschiedene Pflanzen, vergleichungsweise in reinen Kohlenstaub und in ausgewaschne, nie gedüngte magere Erde gelegt und mit Quellwasser begossen in ersterem schlech-

ter gediehen, als in letzterer, mit Ausnahme der Pferdebohnen und Erbsen. Beim Auskochen der angewendeten Kohle durch Wasser ergab sich, dass dieselbe organische Substanz und Ammoniaksalze abgegeben hatte.

Dass Ammoniak in allem destillirtem Wasser sei, lässt sich nach SAUSSURE durch essigsaures Blei nicht beweisen, denn die Trübung ist kein kohlens. Bleioxyd, sie bilde sich auch in einem Wasser, in das man vorher Schwefels. eintrug (?! diess scheint nicht schwer zu erklären, d. Red.) Ueberhaupt läugnet der Verf. die Wirkung des Ammoniaks bei der Vegetation gar nicht, setzt sie aber nicht sowohl in eine unmittelbare Assimilation, sondern vielmehr in eine Löslichmachung des Humus u. s. w.* *(Fror. n. Not. No.* 461 u. 462*)*.

Versuche mit *Radix Veratri albi*, von A. WEIGAND.

Folgende Versuche gaben insofern ein von PELLETIER und CAVENTOU abweichendes Resultat, als sie keine Gallussäure und kein Inulin, wohl aber Gallertsäure in der echten käuflichen Wurzel nachwiesen.

a) Wird die frisch gepulverte weisse Niesswurzel längere Zeit hindurch in Wasser macerirt, so reagirt die Flüssigkeit, wenn sie nur einigermaassen concentrirt ist, sauer. Während des Abdampfens derselben bei Kochhitze sondert sich Eiweissstoff ab. Bleisalze, zumal basisches Bleioxydacetat, erzeugen in der Flüssigkeit weisse käsige Niederschläge, dagegen lässt sich weder durch kohlensaures Kali, noch durch Kaliumeisencyanür oder Eisenoxydsalze, selbst bei anhaltendem Luftzutritte, eine Veränderung darin nachweisen, die auf Gegenwart von Gallussäure zu schliessen berechtigte.

b) Das Decoct der frisch gepulverten Wurzel röthet Lakmus gleichfalls auffallend. Bei Zusatz eines kohlensauren Alkalis verschwindet diese Reaction unter bemerkbarer Entwickelung von kohlensaurem Gase. Die gesättigte Abkochung von 8 Unzen des Wurzelpulvers erforderte 1 Unze krystallisirten kohlensauren Natrons zur Neutralisation. Bei Zusatz von Essig-

---

* Wie sich erwarten liess, sind gegen LIEBIG's Ansichten viele Einwendungen gemacht worden, und von SPRENGEL, GRUBER, HLUBEK besondere Gegenschriften erschienen, auf die auch LIEBIG in den Annalen wieder geantwortet hat; indessen können wir natürlich von diesen Streitigkeiten nur in sofern Notiz nehmen, als dabei wirklich neue Thatsachen oder Versuche — nicht blosse Raisonnements — vorkommen. Diess soll von Zeit zu Zeit geschehen.
D. Red.

säure im stöchiometrischen Verhältnisse der angewandten Sodamenge scheidet sich eine gallertartige Masse in so reichlicher Quantität ab, dass 4 Pfund Decocts, aus 8 Unzen Wurzelpulvers bereitet, dadurch zum steifen breiigen Magma werden, Dieser Niederschlag lässt sich nicht wohl, ohne all' zu grossen Verlust, abscheiden. Trocknet man dagegen die neutralisirte Flüssigkeit vorsichtig ein, und nimmt man das erhaltene schwarzbraune, körnige Extract in vielem, durch Essigsäure angesäuertem Wasser bei Kochhitze wieder auf, so gelingt es, die gelatinöse Materie bei nachfolgendem Erkalten des Auszugs in einem, für deren Absonderung besser geeigneten, Zustande zu erhalten. Dieser Niederschlag löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether gar nicht, wird dagegen bei Zusatz alkalischer Flüssigkeiten in eine dünnschleimige Flüssigkeit übergeführt, und betrug, lufttrocken, über 10% der angewandten Wurzel. Er verhält sich in jeder Beziehung als pektische Säure.

Wenn die im Handel vorkommende gepulverte Wurzel die erwähnten Eigenschaften nur in untergeordnetem Grade, oder auch gar nicht, darbietet, so rührt diess offenbar von Umständen her, welche Verdacht in Beziehung auf die Aechtheit und Güte des Materials erregen müssen. In der That hat der Verf. unter andern bereits Wurzelpulver, von einem Droguisten geliefert, völlig frei von Gallertsäure angetroffen. Das Decoct einer guten *Radix Veratri* muss stets sauer reagiren.

c) Wasser, welches über namhaften Mengen von Wurzelpulver durch Destillation abgezogen worden war, verhielt sich indifferent, und gab durch Geruch und Geschmack kaum Spuren von einer verflüchtigten aufgelösten Substanz zu erkennen. Auch Metallsalze und Alkalien brachten im Destillate, dass ohne Rückstand verflüchtigt werden konnte, keine wahrnehmbare Veränderung hervor.

d) Im Decocte der Wurzel lässt sich durch Jod Stärkmehlgehalt nachweisen, und durch Alkohol aus dem heissen Auszuge in fast reinem Zustande als weisses Pulver niederschlagen. Inulin hat der Verf. nicht auffinden können.

e) Durch Ausziehen frisch gepulverter weisser Niesswurzel im Verdrängungs-Apparate mittels absoluten Aethers erhielt man eine schwarzbraune, nur am Rande durchscheinende Tinctur. Lakmus wird von derselben nicht geröthet. Nachdem der Aether abdestillirt war, hinterblieb ein dunkelbraunes, harziges, ekelhaft ölig, zugleich ganz wenig scharf schmeckendes Extract, aus 8 Unzen angewandter Wurzel 5½ Scrupel betragend. Durch absoluten Alkohol liess das Extract sich in ein gelbes, fettes, spurweise sauer reagirendes Oel, welches im Rückstande verblieb, und in ein braunes, dünnes, fettig unangenehm riechendes Weichharz, welches vom Alkohol aufgenom-

men wurde, trennen. Durch Verseifung mit Aetzkalilauge und Trennung der gebildeten braunen Seife mittels Weinsteinsäure gelang es, jenes Weichharz in ein braunes, durch Alkohol ausziehbares Hartharz und in ein gelbes, indifferentes, nicht verflüchtigungsfähiges Fett zu scheiden.

f) Mit dem durch Aether erschöpften Wurzelrückstande gab absoluter Alkohol im Verdrängungs-Apparate noch eine dunkel schwarzbraune Tinctur. Das erschöpfte Residuum gab ferner an kochendem Alkohol von 0,84 spec. Gewicht nochmals eine braunfärbende Substanz ab. Die durch wasserfreien Alkohol ausgezogene Masse betrug 1 Unze 1 Scrupel; was der wasserhaltige Weingeist aufgenommen hatte, wog 6 Drachmen. Die durch beide Menstrua erhaltenen Extracte waren von schwarzbraunem, harzartigem Aussehen, und einem versteckt scharfen Geschmacke. Da sie sich völlig zu ähneln schienen, so wurden sie, gemengt, behufs der Untersuchung auf Veratrin und SIMON'sches Jervin, mit chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Es hinterblieb ein trocknes, sehr zerreibliches, braunes, körniges, geruch- und geschmackloses, in Alkohol vollkommen lösliches, indifferentes Hartharz.

g) Das klare, gelbgefärbte Decoct ward sofort vom erwähnten Hartharze gesondert und mit kohlensaurem Natron im schwachen Ueberschusse versetzt, wodurch sich ein dunkelbrauner Niederschlag, im trocknen Zustande 21 Gran betragend, erzeugte, der durch Behandlung mit kochendem Alkohol in eine gelbe Lösung und in ein unlösliches schwarzes, harzähnliches, 8 Gran betragendes Pulver zerlegt werden konnte. Die weingeistige Lösung ward mittels gereinigter Thierkohle so viel als möglich entfärbt, und dann vom Alkohol durch vorsichtiges Verdampfen im Wasserbade befreit. In der rückständigen Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten allmälig gelbe, verworrene, der Form nach nicht wohl bestimmbare Krystalle aus. An den Wandungen des Abdampfungsgefässes hatten sich braune Flocken abgesondert, die wieder in Alkohol gelöst, nach Thunlichkeit entfärbt und zur Krystallisation gebracht wurden. Nach SIMON's Versuchen mussten diese Krystall-Conglomerate die beiden Alkaloide, Veratrin und Jervin enthalten.

Behufs der Trennung beider Basen löste man die sämmtlichen Krystalle in wenig verdünnter Essigsäure auf, und versetzte die nunmehr durch thierische Kohle leicht und völlig entfärbbare Flüssigkeit so behutsam, als es nur immer geschehen konnte, mit verdünnter Schwefelsäure. Es entstand ein weisslicher Niederschlag, den man von der übrigen Flüssigkeit abfiltrirte, und durch Ammoniak in schwefelsaures Ammoniak und Jervin (Jervinhydrat?) zerlegte. Das letztere betrug, lufttrocken, 2½ Gran, und besass ein weisses, unter der Loupe krystallinisch erscheinendes Ansehen.

Aus der abfiltrirten, vom Jervin befreiten Lösung ward das Veratrin sofort durch Ammoniak gefällt. Der weisse Niederschlag wog, getrocknet, $\frac{7}{10}$ Gran.

h) Versuche, welche mit 3 med. Pfund frisch gepulverter Wurzel in der Absicht angestellt wurden, die im Sabadillsamen von Merck entdeckte Veratrumsäure aufzusuchen, fielen gänzlich verneinend aus.

i) Wird die Wurzel gleich von vorn herein mit Alkohol behandelt und erschöpft, so nimmt Aether aus dem Wurzelrückstande nichts mehr auf.

k) Das durch Wasser, Alkohol und Aether erschöpfte Wurzelpulver ist als Holzfaser zu betrachten. *(Jahrb. f. prakt. Pharm.* **1841.** *S.* **330—338***).*

Versuche mit Rinden, Blättern und Blüthen von *Prunus Padus*, von Riegel.

Nachdem die frischen, vorsichtig getrockneten Blätter mit absolutem Alkohol bis zur völligen Erschöpfung ausgezogen, wurden dieselben einer Destillation mit Wasser unterworfen und lieferten ein Destillat, das kein ätherisches Oel (weder Cyan- noch Benzoylwasserstoff) enthielt. Diess berechtigte zu der Vermuthung, dass der Alkohol das Amygdalin ausgezogen habe. Zur Darstellung desselben wurden 6 Pfund (à 16 Unzen) vorsichtig getrockneter Traubenkirschenblätter mehre Mal mit Alkohol von 0,815 in der Siedhitze behandelt, dann durchgeseiht und ausgepresst; beim Erkalten schied sich eine bräunlich-grüne, harzartige Substanz aus, die in Alkohol gelöst auf Zusatz von Aether einen geringen, schwach bräunlich gefärbten Niederschlag fallen liess. Dieser wurde in siedendem Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt und dann filtrirt. Die entfärbte Flüssigkeit liess auf Zusatz von Aether eine ziemlich weisse, käseartige, etwas krystallinische Substanz fallen, die in siedendem verdünntem Weingeiste aufgelöst, filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt wurde; nach einigen Tagen hatten sich weisse, perlmutterglänzende Schüppchen ausgeschieden. Die alkoholische Mutterlauge, aus der sich das Amygdalin mit Harz und Wachs ausgeschieden, ward zur Gewinnung des darin noch befindlichen Amygdalins der Destillation unterworfen, dem erkalteten Rückstande Aether zugesetzt und die ausgeschiedene, bräunlich gefärbte Substanz wie oben behandelt. Die ganze Menge des so erhaltenen Amygdalins betrug 74 Gran. In der Absicht, eine grössere Menge Amygdalins aus den Blättern zu erhalten, wurde der von

Simon befolgte Weg eingeschlagen. Zu dem Ende wurden 6 Pfund (Civilgewicht) frisch getrockneter Blätter mit Alkohol von 0,815 mehre Male kochend behandelt, die erhaltenen Auszüge zur Gewinnung des Alkohols der Destillation unterworfen und das rückbleibende Extract in Wasser gelöst. Die Auflösung ward durch Filtriren von dem Ungelösten getrennt und mit reinem Bleioxyd so lange geschüttelt, als dieses noch Entfärbung bewirkte. Die helle, wenig gefärbte Flüssigkeit, die frei von Blei sich zeigte, wurde von dem entstandenen gerbsauren Bleioxyde getrennt und im Wasserbade zur Extractdicke eingedampft. Die hellbräunliche Masse, amorphes Amygdalin, ward in siedendem Alkohol gelöst, mit Aether, Thierkohle etc., wie oben angegeben, gereinigt und 61 Gran reines krystallinisches Amygdalin erhalten. Das gewonnene Amygdalin in Wasser gelöst und mit Emulsin versetzt, erzeugt sich Benzoyl- und Cyanwasserstoff; mit kaustischem Kali behandelt, gab es unter Entwickelung von Ammoniak amygdalinsaures Kali. Mit Barytwasser so lange gekocht, als Ammoniak entweicht, bildet sich amygdalinsaurer Baryt. Die Flüssigkeiten, aus denen das krystallinische Amygdalin auf die angegebene Weise erhalten worden, wurden im Wasserbade zur Extractdicke eingedunstet; die braungefärbte Extractmasse verhielt sich gegen Emulsin, Alkalien und Baryt ähnlich dem amorphen Amygdalin Winkler's. Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass die alkoholischen Auszüge der Traubenkirschenblätter neben krystallinischem noch amorphes Amygdalin enthalten.

Die Blüthen und Rinde der Traubenkirsche, auf die vorstehende Weise behandelt, geben ganz ähnliche Resultate. Beide lieferten neben amorphem auch krystallinisches Amygdalin; die Menge des letztern in der Rinde betrug auf 6 Pfund 79 Gran, 3 Pfund Blüthen gaben 21 Gran, somit 6 Pfund 42 Gran.

Zu bemerken ist noch, dass der Verf. den gummiartigen Körper, den Simon aus den mit Alkohol erschöpften Kirschlorbeerblättern durch Ausziehen mit Wasser und Fällen mit Alkohol erhielt, ebenfalls in den Blättern der Traubenkirsche fand. Die Versuche, die er mit der geringen Menge desselben anstellen konnte, sprechen für die Ansicht Simon's, dass dieser Körper, der zwischen Gummi und Eiweiss zu stehen scheint, die Stelle des Emulsins in den erwähnten Pflanzentheilen ersetze.

Aus 4 Unzen des über die Blätter nach dem Verhältnisse des Kirschlorbeerwassers abgezogenen Destillats erhielt man 5 Gran Cyansilber, welches 2,0 Eisencyanürcyanid entspricht, und der von Schrader aus dem Destillate erhaltenen Menge ziemlich nahe kommt. Durch ähnliche Destillation der Blüthen wurde ein blausäurehaltiges Destillat erhalten, das in 8 Unzen 4,25 Gran Cyansilber gab. Aus 4 Pfund Rinde wurde durch De-

stillation mit Wasser 1 Drachme 40 Gran gelblich-weisses, schweres, blausäurehaltiges, ätherisches Oel erhalten, das seinen Eigenschaften und dem Gehalte an Cyanwasserstoffsäure nach dem Bittermandelöle sehr nahe kommt; *(Jahrb. f. pr. Pharm.* 1841. *S.* 342—345).

Untersuchung der Samen von *Nigella sativa*, von Reinsch.

Die Hauptresultate dieser auf die gewöhnliche Weise (nur mit dem Unterschiede, dass statt des Aethers Aetherweingeist genommen wurde) angestellten Untersuchung der bekannten Schwarzkümmelsamen sind folgende:

Die Aetherweingeistlösung enthielt	Fettes Oel (enthaltend Stearin und Eläin) . .	0,358
	Aetherisches Oel (aus Stearopten und Eläopten)	0,008
	Grünes, chlorophyllähnliches Harz, schillernder Stoff, Pflanzenschleim	0,006
	Braunes Harz	0,002
	Eisengrünende Gerbsäure	Spur.
	Eigenthümlicher Bitterstoff (Nigellin)	0,012
Die verdünnte Weingeistlösung	Sameneiweiss (Emulsin)	0,009
	Gummi mit Extractstoff	0,035
	Schleimzucker mit Kali und Kalksalzen; eigenthümliche, das Eisen gelblichweiss fällende Säure?	
Die wässrige Lösung:	Wenig hygroskopisches Gummi	0,024
Kaliauszug . . .	Spermin.	0,292
Unlöslicher Rückstand:	Pflanzenfaser	0,174
	Wasser	0,080
		1,000

Asche in 1000 Theilen = 0,066.

Die Asche besteht etwa zur Hälfte aus phosphors. und kohlens. Kalk mit viel Eisen, zur andern Hälfte aus Kieselerde; kohlens. Kali ist nur wenig darin.

Ueber die einzelnen Bestandtheile ist Folgendes zu bemerken:

Das ätherische Oel, welches sich durch Destillation mit Wasser auch gewinnen lässt, riecht nicht nach Schwarzkümmel, sondern zum Theil nach Fenchelöl, zum Theil nach Bittermandelöl; es ist leichter als Wasser, klar, schillert im reflectirten Lichte klar. Es wurde mit verdünnter Aetzkalilauge

gekocht, wobei ein nicht schillerndes, nur sehr schwach riechendes Oel mit Wasser überdestillirte, während der Rückstand in der Retorte stark majoranähnlich roch. Dieser, von dem noch anhängenden ungelösten Oele durch Filtration getrennt und mit Schwefelsäure schwach übersättigt, wobei sich der anfängliche Geruch verlor und sich in einen mehr kampherähnlichen umwandelte, schied reichliche weisse Flocken ab, welche durch Schütteln mit Aether von der Flüssigkeit getrennt, nach der Verdunstung des letzteren als ein butterartiges, kampherähnlich riechendes Oel zurückblieben.

Das fette Oel, zu den austrocknenden gehörig, grünlich, von kratzendem Geschmacke, schillert sehr stark dunkelblau; es lässt sich gut verseifen und verhält sich sonst ganz wie andere fette Oele. Der schillernde Stoff lässt sich durch Weingeist ausziehen. Derselbe findet sich in allen weingeistigen Auszügen der Schwarzkümmelsamen, aber auch in destill. Wasser. Isolirt wurde er nicht.

Das Nigellin, oder der in Wasser lösliche Theil des ätherisch-alkoholischen Extracts, wurde bei der Analyse als nicht krystallisirbares gelbliches, anhaltend bitter und kratzend schmeckendes Extract erhalten, dessen Lösung durch Bleiessig nicht gefällt wurde. Um es in grösserer Menge zu erhalten, digerirte man das wässrige Extract des Samens mit 78procentigem Weingeiste, verdampfte die Tinctur wieder zu Extract, befreite letzteres durch Digestion mit Aether vom anhängenden fetten und ätherischen Oele, löste den Rückstand in Aetherweingeist, wodurch eine grosse Menge Gummis, Pflanzenschleims und Salze zurückblieben; allein man erhielt auf diese Weise kein so reines Produkt, wie durch die, in der Analyse angegebene Methode, durch Extraction des Samens mit Aetherweingeist, da es durch Bleiessig sogleich gefällt wurde. Man löste deshalb das ätherweingeistige Extract in Wasser, fällte mit Bleiessig, entfernte mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei, verdampfte zur dicklichen Consistenz und überliess das gelbliche Extract acht Tage lang der Ruhe; es schied sich eine geringe Menge eines weissen Pulvers aus, welches sich aber nicht trennen liess; man löste das Extract abermals in 90procentigem Weingeiste, wobei gummiartige Flocken zurückblieben, und setzte hierauf Aether zu, wodurch eine braune gummige Masse gefällt wurde. Als man mit dem Aetherzusetzen fortfuhr, bis dieser das gleiche Volumen des Alkohols betrug, schied sich ein weisses Pulver ab, welches sich aber immer wieder auflöste und reines Nigellin zu sein schien. Die Lösung hinterliess beim Abdampfen bis zu einem geringen Rückstande einen klaren gelblichen Syrup von sehr bitterem Geschmacke; dieser konnte aber selbst nach 24stündigem Aussetzen einer Temperatur von 60° in einem Uhrglase nicht zur Trockne gebracht werden, sondern blieb zäh und liess sich

in lange Fäden, wie venetianischer Terpentin, ziehen. Durch Auflösen des Stoffs in Wasser schieden sich noch einige gelbliche Harzflocken ab. Die gelbliche Flüssigkeit konnte nun als das Nigellin im Zustande der möglichsten Reinheit betrachtet werden. Seine Eigenschaften sind folgende:

Es lässt sich nicht zu einer festen Masse durch Eintrocknen bringen, sondern behält den schon erwähnten Zustand des venetianischen Terpentins. Es hat eine gelbliche Farbe und besitzt einen schwachen, an den Schwarzkümmel erinnernden Geruch, und einen eigenthümlichen, stark bitteren Geschmack. Die Lösung reagirt schwach sauer, jedoch verschwindet die Röthung nach einiger Zeit wieder. Es löst sich in Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse; nicht in Aether. An der Lichtflamme entzündet es sich nicht freiwillig, sondern erst nach starker Erhitzung, wobei es im Anfange zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt, dann sich stark aufbläht, entzündet und mit heller, nicht russender Flamme verbrennt; es entwickelt sich dabei nicht der Geruch nach verbranntem Zucker, sondern ein mehr scharfer, unangenehmer Geruch; die Kohle hinterlässt kaum eine Spur Asche. Bei der Destillation einer concentrirten Lösung des unreinen Nigellins aus einer Retorte schillerte das Destillat grün; als man letzteres aber nochmals in einem Kolben destillirte, ging blos Wasser über; es wird demnach nicht mit Wasser verflüchtigt. Für sich der trocknen Destillation unterworfen, verflüchtigt sich das Nigellin nicht, sondern zersetzt sich vollständig.

Wird eine 500- bis 1000fache Lösung des Nigellins mit einigen Tropfen Ammoniakliquors vermischt, so wird die Flüssigkeit etwas dunkler gefärbt; nach Verfluss einiger Minuten schillert sie prächtig grün, welches vorzüglich bei einfallendem Sonnenlichte in die Augen fällt. Dieses Schillern wird ebenfalls durch Kalk- und Barytwasser, am schönsten durch kohlensaure Kalilösung, hervorgebracht. Die mit Alkalien vermischten Lösungen färben sich nach und nach dunkel- bis braunroth, ohne dabei ihr Schillern zu verlieren. — Da die Lösung des reinen Nigellins nicht schillert, während diess bei der unreinen, unmittelbar durch Extraction mit Aetherweingeist erhaltenen der Fall ist, so scheint jenes durch einen geringen Gehalt von Essigsäure bedingt zu sein, da das Schillern durch Säuren aufgehoben wird.

Die Nigellinlösung wird durch Galläpfeltinctur erst nach einiger Zeit in gelben Flocken gefällt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es sogleich in eine rothbraune Flüssigkeit verwandelt; kohlensaures Kali färbt diese im Anfange rosenroth, bei mehr Zusatz verschwindet die Farbe und die Flüssigkeit schillert grün. Brechweinsteinlösung, essigsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul und Jodtinctur reagirten nicht darauf. Salzsaures Eisenoxydul erzeugte erst nach Verfluss einiger Zeit wenige weisse

Flocken. Durch Bleiessig entsteht im Anfange keine Fällung, nach Verlauf einiger Minuten bildet sich aber ein pulveriges Präcipitat. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt es sogleich in reichlichen weissen Flocken; eben so wirkt Sublimatlösung. Salpetersaure Silberoxydlösung bringt keinen Niederschlag hervor, nachdem aber das Gemische einige Zeit dem Lichte ausgesetzt gewesen, wird es dunkelbraun, und auf der Oberfläche findet sich ein glänzendes Häutchen von reducirtem Silber.

Aetzkalilauge löst es mit rothbrauner Farbe auf; erhitzt man die Lösung, so wird sie dunkelbraun, und das Nigellin verwandelt sich in eine unauflösliche, huminähnliche Substanz. In kalter Salpetersäure löst es sich mit rothbrauner Farbe auf; beim Kochen bildet sich viel Oxalsäure und eine eigenthümliche, gelbe, wahrscheinlich der Indigbitter- und Aloësäure ähnliche Substanz.

Wird das Nigellin in einem Uhrglase dem Einflusse der Luft ausgesetzt, so zerfliesst es zu einer gelblichen, sich nach und nach braunroth färbenden Flüssigkeit; vermischt man diese mit Wasser, so entsteht eine grosse Menge brauner Flocken, in welche die ganze Masse Nigellins durch fortwährenden Einfluss der Luft verwandelt werden kann.

Zu Darstellung des Nigellins verfährt man am besten auf die Weise, dass man den gröblich gestossenen Samen durch Digestion mit 80procentigem Weingeist erschöpft und die grünliche, bei reflectirtem Lichte blau schillernde Tinctur durch Destillation zum grösseren Theile vom Weingeiste befreit. — In der Retorte bleiben zwei Flüssigkeiten, eine dunkelrothbraune schwerere, das Nigellin enthaltende, und eine grüne ölige Flüssigkeit; durch den Scheidetrichter lassen sie sich leicht trennen. Die ölige Flüssigkeit erscheint bei reflectirtem Lichte indigblau, welches von dem ätherischen Oele herrührt.

Die braune Flüssigkeit wird durch Abdampfen völlig vom Weingeiste befreit und hierauf mit Aether geschüttelt, bis dieser nichts mehr auszieht; das rückständige Extract wird mit seinem 12fachen Volumen Wassers vermischt, wodurch sich das Harz abscheidet. Die filtrirte Flüssigkeit ist nun schon ziemlich reines Nigellin, nur noch mit etwas braunem Farbstoffe und Pflanzenschleime vermischt; es unterscheidet sich aber von dem reinen Nigellin dadurch, dass es von Gallustinctur sogleich weissflockig, von Schwefelsäure gelbpulverig und von den Metallsalzen, welche das reine Nigellin nicht präcipitiren, gefällt wird; es schillert ohne Zusatz von Kalien grün und besitzt im concentrirten Zustande eine röthlichbraune Farbe; es reagirt auf Lakmuspapier kaum röthend, eine Eigenschaft, die dem ganz reinen Nigellin zukommt, welche aber von etwas hartnäckig anhängender Essigsäure herrühren mag. Zur vollständigen Reinigung muss es in Wasser gelöst, mit

Bleiessig gefällt, abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, eingedampft und das Extract nochmals in 90procentigem Weingeiste gelöst und zuletzt im Dampfbade abgeraucht werden; es besitzt dann die obenerwähnten Eigenschaften.

Das bei dieser Verfahrungsweise erhaltene Oel ist grünlich und besteht aus dem fetten Oele der Nigelle, dem eigenthümlichen ätherischen Oele, dem Nigelleharz, mit etwas Nigellin. Durch Vermischung mit Weingeist und Fällung mit Wasser kann daraus das fette Oel abgeschieden werden, während das Nigellin in Wasser gelöst bleibt und das Harz als ein röthlichgelbes Pulver ausgeschieden wird. Destillirt man das Oel für sich, so geht etwas Alkohol über, aus welchem durch Vermischung mit Wasser das ätherische Oel gesondert wird, welches, mit Aether geschüttelt, sogleich den ausgezeichneten blauen Schiller annimmt. Das in der Retorte zurückbleibende Oel wird braun, behält aber immer noch etwas von dem schillernden Oele zurück. Destillirt man das fette Oel mit Wasser, so geht das ätherische Oel grossentheils mit den Wasserdämpfen über.

Was der Verf. Spermin nennt, ist die fast regelmässig bei Behandlung von Pflanzen mit Alkalien auftretende braune ulminähnliche Substanz.

Die angeführte eigenthümliche Säure wurde eben blos daraus geschlossen, dass die wässrige Lösung des mit 30 p. c. Weingeist bereiteten Extracts essigsaures Eisenoxyd schmutzig weiss fällte.

Durch Destillation des zerquetschten Samens mit Kalilauge wurde kein flüchtiges Alkaloid erhalten.

Destillation mit Kalkhydrat und Weingeist gab einen Rückstand, aus dem, nach Sättigung mit Essigs., Aether, Oel und etwas Bitterstoff, darauf aber Alkohol ein klares, gelbes, intensiv bittres, in W. nicht lösliches Oel auszog. Dieses bittere Oel bedarf noch näherer Untersuchung. Kryst. Zukker wurde hierbei nicht bemerkt, aber das in Weingeist Unlösliche enthielt neben dem essigs. Kalk noch Schleimzucker und Bitterstoff.

In Bezug auf die Oele ist noch folgender Versuch von Interesse:

Neun Unzen gröblich gepulverten Samens gaben durch Digestion mit Wasser, welches mit Schwefelsäure schwach angesäuert war, eine grünlichgelbe, etwas trübe Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren mit Kalkhydrat vermischt, einen Tag der Ruhe überlassen wurde. Die von dem erhaltenen schmutzigblauen Kalkabsatze getrennte Flüssigkeit besass den eigenthümlichen Nigellegeruch im auffallenden Grade; als sie bis zum achten Theile ihres Volumens abgedampft und der Ruhe überlassen worden war, schied sich Gips aus, die übrig gebliebene schwarze Flüssigkeit selbst bot bei der verschiedenen Behandlung mit Weingeist, Aether und Wasser keine besonderen Erscheinungen dar, sie enthielt den Bitterstoff der Nigelle in verändertem Zustande aufgelöst.

Der gewaschene und getrocknete Kalkrückstand wurde mit 80procentigem Weingeiste ausgekocht, wobei sich eine gelbliche, bei reflectirtem Lichte ins Bläuliche schillernde Tinctur bildete; nach Abdestillation des grössten Theils des Alkohols von der Tinctur blieben schwarze Oeltropfen zurück, umgeben von einem weissen Pulver, schwimmend in einer grünlichschillernden Flüssigkeit. Bei der Uebergiessung dieses Gemenges mit Aether löste sich das Oel in letzterem auf und bildete nach einiger Ruhe eine klare, grünlichgelbe Flüssigkeit, welche bei reflectirtem Lichte mit dem prächtigsten Ultramarinblau schillerte; das weisse Pulver erwies sich, nachdem es von der wässrigen und ätherischen Flüssigkeit abfiltrirt worden war, als eine Verbindung von Kalk mit einer Fettsäure, die wässrige Flüssigkeit war verändertes Nigellin.

Die ätherische Lösung hinterliess nach Verdunstung des Aethers das eigenthümliche braungrüne Oel, welches bei reflectirtem Lichte indigblau erschien. Ein Tropfen davon machte 1 Unze Aethers ziemlich stark blauschillernd. In Wasser löste sich das Oel beim Kochen etwas auf und ertheilte demselben einen eigenthümlichen Geschmack nach dem ätherischen Oele der Nigelle, jedoch schillerte es nicht im geringsten. In 40procentigem kochendem Weingeiste war es in ziemlicher Menge löslich, schied sich aber nach dem Erkalten milchig ab; die klare, gelbliche Flüssigkeit schillerte nicht und reagirte neutral. In 90procentigem Weingeiste löste es sich leicht auf, die Flüssigkeit schillerte schwach bläulich, durch Aetherzusatz wurde das Schillern vermehrt.

Als eine Auflösung des Oels in verdünntem Weingeiste der Destillation unterworfen wurde, ging zuerst der Weingeist über, dann destillirte das Wasser in Verbindung mit dem Oele als eine milchige Flüssigkeit über; die Destillation war bei so schwachem Feuer vorgenommen worden, dass die Flüssigkeit nie ins Kochen kam, das Oel also nicht durch die Gewalt der Wasserdämpfe herüber getrieben werden konnte.

Ein Theil des Oels wurde mit Aetzkalilauge gemischt, darin löste es sich beim Kochen unter starkem Schäumen, ohne Seifengeruch zu entwickeln, zu einer klaren, braungelben, nicht schillernden Flüssigkeit auf. Bei Vermischung der Lösung mit Wasser und Uebersättigung mit Schwefelsäure schied sich das Oel in gelben, zusammengeballten Flocken aus, wobei sich der majoranähnliche Geruch, welcher schon bei der ähnlichen Behandlung des ätherischen Oels wahrgenommen worden, entwickelte. Durch Erhitzung der Flüssigkeit hatten sich die Flocken zu gelblichen Oeltropfen vereinigt, welche aber nicht mehr schillerten. Durch Behandlung des Oels mit Kalkwasser und Ammoniakliquor konnte der Schiller nicht mehr hervorgerufen werden.

Beim Erhitzen eines Theiles Oels in einem Löffel entwickelte sich der Geruch des ätherischen Nigelleöls, dann entstanden blaue Dämpfe, welche

sich in einer darübergehaltenen Glasröhre zu braungelben Tropfen verdichteten, die, in Aether gelöst, das prächtigste Farbenspiel darboten. Eine schwammige Kohle blieb zurück, welche nach dem Verbrennen eine geringe Menge weisser, aus kohlensaurem Kalk bestehender Asche zurückliess.

Aus diesen Reactionen geht hervor, dass das durch obige Behandlung erhaltene Oel das ätherische Oel der Nigelle, in Verbindung mit etwas fettem Oele und dem blauschillernden Stoffe, war; letzterer ist entweder als ein eigenthümlicher ölartiger Körper in der Nigelle enthalten, oder das ätherische Oel des Samens selbst (*Melanthol* vom Verf. genannt) hat die Eigenschaft des blauen Schillers. *(Jahrb. f. prakt. Pharm.* 1841. *p.* 385—406*)*.

Kleinere Mittheilungen.

Süssholzwurzel. Dieser findet sich nach VOGEL zuweilen eine andere Wurzel beigemengt, welche fade schmeckt, etwas feinere Oberhaut, weisslichen Bruch und weniger deutlichen concentrischen Ring hat, als die ächte Süssholzwurzel. *(Jahrb. f. prakt. Pharm.* 1841. *S.* 251*)*.

Syr. Althaeae wird häufig durch weissen Zuckersyrup ersetzt. Man kann diess leicht entdecken, da der Althäsyrup durch Alkalien gelb gefärbt wird, der Zuckersyrup nicht. *(Jahrb. für prakt. Pharm.* 1841. *S.* 349*)*.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

21. Mai 1842. **№. 21.**

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Untersuchungen über das Uran, von Peligot, Kühn, Rammelsberg und Delffs. — Ueber Darstellung der officinellen Blausäure, von Winckler. — Darstellung reiner Salzsäure, nach Winckler. — Ueber das Oel der *Madia sativa*, von Riegel. — Weitere Versuche über Zahnkitt, von Ostermaier.

Kl. Mitth. Fällung des Bleis durch Schwefelwasserstoff. — Kalkmoxen.

Untersuchungen über das Uran, von Peligot, Kuehn, Rammelsberg und Delffs.

Man hat bisher angenommen, dass die Darstellung des metallischen Urans keine ausserordentlichen Schwierigkeiten darbiete. Bucholz hat das Metall aus dem Oxyde durch Kohle, Arfvedson durch Wasserstoffgas reducirt; letzterer erhielt es durch Behandlung von Chlorurankalium mit Wasserstoff in metallglänzenden Octaedern, und Berzelius stellte es dar durch Erhitzung neutr. oxals. Uranoxyduls. Peligot fand jedoch, dass das in allen diesen Fällen erhaltne Produkt noch viel Sauerstoff enthalte und es gelang ihm zuerst, das wahre Uranmetall zu isoliren.

Behandelt man das sogenannte Uran oder seine Oxyde in Rothglühhitze mit trocknem Chlorgas, so erhält man eine gelbe, sehr schmelzbare, in W. lösliche und sich ganz wie ein Uranoxydsalz verhaltende Masse; aber in jedem Falle bleibt ein Theil der Substanz unangegriffen zurück. Peligot schrieb diess dem Umstande zu, dass die sehr schmelzbare Chlorverbindung den Rückstand einhülle, und behandelte daher mit Kohlenpulver gemengtes Uranoxydul auf gleiche Weise. Jetzt erhielt er aber eine ganz andre, in dunkelgrünen, halbmetallisch glänzenden Octaedern sublimirende Verbindung, welche sich in W. leicht auflöste und alle Reactionen eines Uranoxydulsalzes hatte. Löste man eine gewogne Menge dieser Verbindung in Wasser und fällte dann durch Ammoniak in Ueberschuss, so erhielt man einen braunen Niederschlag von Uranoxydulhydrat. Behandelt man letzteres mit Salpeters., glüht es stark und reducirt es dann durch Wasserstoff, so lässt sich

der reelle Urangehalt finden. Man erhielt aus 100 Theilen des grünen Chlorürs 73 Theile Uranoxydul, — worin 71 Metall, und 37 Chlor. Also ein Ueberschuss von 8 p. c. Diesen zu erklären, war nur durch die Annahme möglich, dass das Uranmetall bei Zersetzung des grünen Chlorürs durch Wasser mehr Sauerstoff aufnimmt, als ihm durch Wasserstoff nachher wieder entzogen werden kann.

Als man Uranoxydul, durch starkes Glühen des reinen salpetersauren Salzes bereitet, mit Lampenruss calcinirte und dann Wasserstoffgas darüber streichen liess, entwickelte sich kein Wasser mehr; liess man nun auf das Gemenge von sogenanntem Uranmetall und Kohle Chlorgas einwirken, so bildete sich reichlich das grüne Chlorür, während sich gleichzeitig ein Gemenge von Kohlens. und Kohlenoxydgas entwickelte. Ganz dasselbe Resultat erhielt man, als das durch Reduction von Kaliumuranchlorid erhaltne sogenannte krystallisirte Uranmetall mit Kohle gemengt und dann mit Chlorgas behandelt wurde.

Das sogenannte Uranmetall ist also ein Oxyd, und in der That sind auch seine Eigenschaften, seine spec. Wärme, sein hohes Atomgewicht u. s. w. bei genauerer Betrachtung vollkommen geeignet, diese Meinung zu unterstützen. Das einzige Mittel, das wahre Uranmetall zu erhalten, ist die Behandlung des grünen Chlorürs mit Kalium. Wenn man in einen kleinen Tiegel ein Gemenge von 2 Theilen Uranchlorür und 1 Theil Kalium bringt, den Deckel mit Draht fest aufbindet und über der Spirituslampe rasch erwärmt, so findet die Reduction unter so lebhaftem Erglühen Statt, dass man durch Entfernung der Lampe die Reaction mässigen muss. Später erhitzt man jedoch wieder stark, um den Kaliumüberschuss fortzuschaffen und dem erhaltnen Uranmetalle mehr Cohäsion zu ertheilen. Dann zieht man aus dem Rückstande das Chlorkalium durch W. aus und behält das Uran zum Theil als schwarzes Pulver, zum Theil in kleinen Blättchen und Drähten von silberähnlichem Ansehen, die etwas hämmerbar sind.

Das Uranmetall ist sehr verbrennlich; im trocknen Zustande verbrennt es an der Luft mit lebhaftem Glanze, wenn es erhitzt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur hält es sich an der Luft gut — scheint auch das Wasser für sich nicht in der Kälte zu zersetzen. Die Wasserstoffentwicklung, welche man bemerkt, wenn der Rückstand von der Reaction des Kaliums auf Uranchlorür mit W. übergossen wird, rührt wohl von der Zersetzung eines Kalium-Urans her. — In verdünntern Säuren löst sich das Uranmetall unter Wasserstoffentwicklung mit grüner Farbe auf, verbindet sich mit Chlor direct unter Wärme- und Lichtentwicklung zu dem grünen Chlorür; auch mit Schwefel verbindet es sich bei der Siedehitze des letztern unter Lichtentwicklung.

Der Unterschied in den Eigenschaften des wahren Uranmetalls, welches PELIGOT Uranium nennen will, von dem früher sogenannten Uran, dem P. seinen Namen lässt, ist deutlich. Ob nun gleich das Uran ein Oxyd ist, so hat es doch nach P. Ansicht die Fähigkeit, sich als Ganzes mit Chlor u. s. w. zu verbinden, ist also ein zusammengesetztes Radikal.

Das grüne Uranchlorür betrachtet der Verf. als $U\ Cl_2$; da es nun 37 p. c. Chlor enthält, ist das Atomgewicht des wahren Uranmetalls 750. Daz grüne Uranchlorür entspricht dem älteren Uranmetalle $= U\ O$, und es müssen daher bei der Analyse desselben 71,4 altes Uran erhalten werden.

Das alte Uran, als zusammengesetztes Metall genommen, hat nach P die Formel $U_2\ O_2$ und das Atomgewicht 1700. Das Uranoxydul und Uranoxyd sind nach P. Verbindungen dieses Urans mit Sauerstoff. Das alte Uran nimmt bei Erhitzung an der Luft circa 1 p. c. an Gewicht zu. Das Uranoxydul ist $(U_2\ O_2)\ \frac{1}{2}\ O$, das Oxyd $(U_2\ O_2)\ O$, also das Sauerstoffverhältniss dieser drei Verbindungen (welche nach Ps. Versicherung nicht die einzigen sind) 4: 5: 6. Dass diese Betrachtungsweise nöthig sei, geht nach ihm aus der Analyse mehrer Salze des Urans hervor, die er analysirt hat, und die man sonst für basische erklären müsste, obgleich sie sich als neutrale verhalten.

Essigs. Uranoxyd	$C_4\ H_6\ O_3,\ (U_2\ O_2)\ O,\ 2\,H_2O$
Salpeters. Uranoxyd	$N_2\,O_5,\ (U_2\ O_2)\ O,\ 6\ H_2O$
Schwefels. Uranoxyd-Kali	$S\ O_3,\ K\,O + S\,O_3,\ (U_2\ O_2)\ O,\ 2\ H_2O$
Uranit von Autun	$P_2\ O_5,\ 2\ (U_2\ O_2)\ O,\ Ca\,O,\ 8\ H_2O$
Chloruranlkalium	$Cl_2K,\ Cl_2\ (U_2\ O_2),\ 2\ H_2O$
Chloruranammonium	$Cl_2\,N_2\ H_6,\ Cl_2\ (U_2\ O_2),\ 2\ H_2\,O.$

Das gelbe Cloruran ist also nach PELIGOT die Verbindung des Uransuboxyds mit Chlor. — Wenn man das grüne Chlorür bei angehender Rothglühhitze mit Wasserstoffgas behandelt, so erhält man eine mit purpurrother Farbe in W. lösliche, in braunen Prismen krystallisirende Verbindung, deren wässrige Lösung sehr schnell grün wird, indem sich Wasserstoffgas entwickelt und ein rothes Pulver von altem Uran niederfällt. Versetzt man die rothe Lösung mit Ammoniak, so tritt Aufbrausen von Wasserstoff ein, und ein apfelgrüner Niederschlag erscheint, der allmälig dunkler wird und in das braune Uran übergeht. Jene braune krystallisirbare Verbindung, die das W. zersetzt, enthält 30 p. c. Chlor, also $\frac{1}{4}$ Chlor weniger, als das grüne Chlorür; sie würde $= U_4\ Cl_6$ sein. P. nimmt an, bei Einwirkung des W. auf dieselbe bilde sich vorübergehend ein Oxyd $U_4\ O_3$, welches aber das Wasser sogleich zersetze und zu $U\ O$ werde. *(Journ. de Pharm.* 1841. *pag.* 525—535 *und Comptes rendus* 1841. *deux. Sém. No.* 8*)*.

Ueber die eben mitgetheilte Abhandlung von PELIGOT haben O. B. KUEHN und RAMMELSBERG kritische Bemerkungen veröffentlicht, welche sich vorzüglich bestreben, die dem Verf. eignen Betrachtungsweisen seiner Versuchsresultate durch rationellere und einfachere zu ersetzen.

O. B. KUEHN sucht zu zeigen, dass das alte Uran U O, das bisher bekannte Uranoxyd $U\ O_{1\frac{1}{2}}$ ($U_2\ O_3$), das Uranpecherz (alte Uranoxydul, in dessen bisher bekannten Salzen also stets auch Oxyd vorhanden war) aber ein Oxyd-Oxydul sei $= U\,O + U_2\ O_3$ ($U_3\ O_4$), also das Sauerstoffverhältniss in diesen drei Oxyden 4 : 5 : 6, wie auch PELIGOT annimmt. Die Verbindung, welche durch Aufnahme von circa 1 p. c. O. beim Glühen des alten Urans an der Luft entsteht, würde $3\ U\ O + U\ O_{1\frac{1}{2}}$ sein, also analog einer ebenfalls beim Eisen beobachteten Oxyd-Oxydulverbindung. — P. fand im grünen Uranchlorür 37,1 Chlor und erhielt daraus 74,4 altes Uranoxydul; setzt man das Chlor = 35,4, so hat man für das Uranoxydul 71. Da nun mit 35,4 Chlor im Chlorür 60 wahres Uranmetall verbunden sind, so sind in 71 altem Oxydul 11 Sauerstoff, und die durch Wasserstoff entfernten 2,53 Sauerstoff sind $\frac{1}{4}$ dieser Menge; was offenbar für die Formel $U_3\ O_4$ des alten Oxyduls spricht. Das nach ARFVEDSON und BERZELIUS gefundene Uranaequivalent würde nun um 3 O zu vermindern und dann durch 3 zu dividiren sein, also wäre das corrigirte Atomgewicht für U = 64,3 oder 803,8. PELIGOT findet 750 (60). KUEHN nimmt vorläufig das Mittel zwischen beiden Angaben (62 oder 776) an. — Statt der Formel $Cl_4\ Cl_6$ für das braune Chlorür schlägt K. $U_2\ Cl_2 + 2\ U\ Cl_2$ vor. — Im salpeters. Uranoxyd (krystall.) fand KUEHN:

$U\ O_{1\frac{1}{2}}$	57,20	56,94	2	57,77
N_2O_5	21,36	21,40	1	21,12
Aq			6	21,11
				100,00

also ganz mit PELIGOT übereinstimmende Resultate. Es ist aber nicht einzusehen, warum dieses Salz nicht als basisches betrachtet werden dürfe. Andere salpeters. Salze des Uranoxyds sind bis jetzt nicht wirklich beobachtet worden. Der Erklärung, welche KUEHN den anderen angeführten Verbindungen giebt, soll gleich unten gedacht werden. *(Ann. d. Ph. XLI. p. 337—244).*

RAMMELSBERG ist zwar ebenfalls mit PELIGOT's Ansichten nicht einverstanden, aber eben so wenig nimmt er mit KUEHN eine Uebereinstimmung der Uranoxydreihe mit der Eisen- und Manganreihe an. Nach ihm ist das alte Uranmetall (jetzige Suboxyd) $U\ O_2$, das wahre Uranoxydul (dessen Salze bisher nicht rein bekannt waren) $U\ O_3$, das gelbe Uranoxyd $U_2\ O_7$.

Das grüne Chlorür, welches sich ganz wie Oxydulsalze verhält und aus dem man durch Ammoniak reines Uranoxydulhydrat fällen kann, ist nämlich nicht dem alten Uranmetall (Suboxyd) proportional. Fällt man es mit Ammoniak, trocknet den N. über Schwefels. im Vacuo und glüht ihn dann, so giebt er erst 10,94 p. c. aq. ohne sich zu entfärben, der Rückstand verliert, in Wasserstoffgas geglüht, 3,7 p. c., also gerade so viel, als nach ARFVEDSON das Oxydul bei Reduction zu Suboxyd. Bei der Analyse des Chlorürs erhielt der Verf. im Mittel 74,35 Oxydul und 35,98 Chlor; daher, bei Annahme von U Cl_2 das Atomgewicht des Urans = 787,514, womit im Oxydul 100 O verbunden sind. — Da 100 Uranoxydul 3,56 p. c. O verlieren, um zu Suboxyd zu werden, so enthält letzteres auf 787,5 U 68,4 O. — Durch ARFVEDSON und BERZELIUS weiss man, dass das gelbe Uranoxyd auf 94,76 Suboxyd (altes Metall) 5,24 O enthält, also sind darin 787,5 U und 115,7 O. Die Sauerstoffverhältnisse der drei Oxyde sind demnach 68,4: 100: 115,7, welches ziemlich nahe ist = 100: 150: 175 oder 2: 3: $3\frac{1}{2}$. Nimmt man nun obige Formeln für die drei Oxyde an — um einen einfachen Ausdruck für das höchste Oxyd zu erhalten, so wird das Atomgewicht des Urans = 2362,5 und es enthalten die drei Oxyde:

	Suboxyd		Oxydul		Oxyd	
Metall	2362,5	92,195	2362,5	88,73	4725	87,1
Sauerstoff	200,0	7,805	300,0	11,27	700	12,9
	2562,5	100,000	2662,5	100,00	5455	100,0

Das Verhalten des grünen Uranchlorürs zu Wasserstoff ist etwas anders, als PELIGOT angab. Leitet man nämlich trocknes Wasserstoffgas darüber, und erhitzt allmälig zum Glühen, so bleibt unter Salzsäureentwicklung ein dunkles Pulver. Letzteres entwickelt, mit W. übergossen, heftig Wasserstoffgas, es scheidet sich grünschwarzes Oxydulhydrat ab und man erhält eine Lösung von Uranchlorür. Die Sache ist also ganz einfach so: das grüne Chlorür U Cl_6 wird durch Wasserstoffgas zu U Cl_4 reducirt und 3 At. des letztern zerfallen mit 3 H_2O in U O_3, 2 U Cl_6, H_6.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniakgas über grünes Uranchlorür, so werden unter Erwärmung 5,44 p. c. absorbirt. Die Verbindung U Cl_6, N_2 H_6 fordert 5,79. Wird jedoch die Masse unter stetem Zuleiten von Ammoniak fort erhitzt und zuletzt geglüht, so bleibt endlich, indem sich viel Salmiak verflüchtigt, braunes Subchlorür zurück, welches mit Wasser in Oxydul und Chlorür unter Wasserstoffentwicklung zerfällt. Das Ammoniak wirkt also nicht anders, als Wasserstoffgas.

Diesen verschiedenen Ansichten zufolge berechnen nun natürlich RAM-

MELSBERG und KUEHN die vorhandenen Analysen von Uransalzen auf ganz verschiedene Weise.

Das Kaliumuranchlorid gab BERZELIUS 26,48 Cl, 14,43 Ka, 54,61 Uranoxydul = 48,5 U. Darnach berechnet R. 2 (7 K Cl_2 + U_2 Cl_{14}) + 3 (U_2 O_7, 7 aq.), was 26,18 Cl, 14,49 Ka, 49,91 U, 4,43 O, 4,99 Aq fordert. KUEHN findet (1½ Ka Cl_2 + U Cl_3) + 2 (U $O_{1\frac{1}{2}}$, 1½ aq).

Das Uransaure Kali, nach BERZELIUS 12,79 Kali enthaltend, ist nach R. = 4 Ka O + 3 U_2 O_7; nach K. = Ka O + 2 U_2 O_3.

Der urans. Baryt mit 14,44 Baryt nach ARFVEDSON würde nach R = Ba O, U_2 O_7, der mit 21,19 Baryt nach BERZELIUS dagegen nach R. = 3 Ba O + 2 U_2 O_7, nach K. = Ba O, 2 U_2 O_3 sein. K endlich erhielt bei Analyse des salpeters. Uranoxyds zweimal einen urans. Baryt mit 31,6 p. c. Ba O, der nach ihm = Ba O, U_2 O_3 ist. Die beiden von ARFVEDSON untersuchten Verbindungen des Uranoxyds mit resp. 56,86 und 13,75 p. c. Bleioxyd sind nach R. = 5 Pb O, U_2 O_7 u. Pb O, 2 U_2 O_7.

Das schwefels. Uranoxydkali enthält nach

	ARFVEDSON	BERZELIUS.	
	1.	2.	3.
Schwefels.	28,68	27,773	28,2
Kali	13,26	15,833	14,6
Uranoxyd	58,06	52,894	50,94
Wasser		3,500	6,5

Daraus berechnet R. drei verschiedene Formeln; nämlich:

	1.		2.		3.	
S O_3	5.	27,50	12.	28,38	6.	27,36
Ka O	1.	12,95	6.	16,70	3.	16,10
U_2 O_7	1.	59,55	2.	51,20	1.	49,38
Aq			7.	3,72	7.	7,16

oder 2 Ka O, S O_3 + U_2 O_7, 3 S O_3; 2 (3 Ka O, S O_3 + U_2 O_7, 3 S O_3) + 7 aq; 3 Ka O, S O_3 + U_2 O_7, 3 S O_3 + 7 aq.

KUEHN berechnet für beide von BERZELIUS analysirte Salze (von dem das letztere, als aus saurer Flüssigkeit krystallisirt, einen Ueberschuss von Säure und Wasser enthalten habe) die Formel Ka O, S O_3 + U_2 O_3, S O_3 + aq.

Für das oxalsaure Uranoxyd, aus dem BERZELIUS 64,93—78,25 p. c. Suboxyd erhielt, findet R., je nachdem die erste oder zweite Bestim-

mung angenommen wird $U_2\ O_7,\ 3\ C_2\ O_3 + 9$aq oder $U_2\ O_7,\ 2\ C_2\ O_3 + 5$ aq.

Im essigs. Uranoxyd fand PELIGOT neuerdings 67,3 Uranoxyd, 11,27 C. Daraus berechnet R.: $U_2\ O_7 + 3\ C_4\ H_6\ O_3 + 6$ aq.

Für das kürzlich von DELFFS analysirte kohlens. Uranoxyd-Ammoniak, welches 23,98 Kohlens., 11,33 Ammoniak, 9,17 Wasser, 55,52 Uranoxyd (54,5 Oxydul) lieferte, und von D. als $2\ (N_2\ H_8O,\ CO_2) + U_2\ O_3 + C\ O_2 + 1$ aq. betrachtet wird, giebt R. die Formel $2\ U_2\ O_7,\ 7\ C\ O_2 + 10\ (N_2\ H_8O,\ C\ O_2) + 5$ aq.

Der Kalkuranit von Autun wird unter Zugrundelegung der Analyse von BERZELIUS nach R. $= 3\ CaO,\ P_2\ O_5 + 2\ (U_2\ O_7,\ P_2\ O_5) + 24$ aq; nach K. $(1\frac{1}{2}\ CaO + PO_{2\frac{1}{2}}) + 2\ (U\ O_{1\frac{1}{2}} + P\ O_{2\frac{1}{2}}) + 4\ (U\ O_{1\frac{1}{2}} + 1\frac{1}{2}$ aq$) + 6$ aq.

Der ebenfalls von BERZELIUS analys. Kupferuranit oder Chalkolith ist nach R. sowohl, als nach K. ganz wie der vorige constituirt, nur dass statt des Kalks Kupferoxyd auftritt *(Pogg. Ann. LV. p. 318—329)*.

DELFFS hat, noch ehe ihm PELIGOT's Untersuchungen bekannt waren, einige Versuche über Uran gemacht, die wir mittheilen, hier nur noch bemerkend, dass sich D. in einer Nachschrift über die PELIGOT'sche Arbeit für die auch von KUEHN gewählte einfache Ansicht über die Oxyde des Urans erklärt und demgemäss die oben angeführte Formel des von ihm dargestellten kohlens. Doppelsalzes aufstellt. — Seine für die Atomgewichtsfrage nur mittelbar interessanten Versuche sind folgende:

Es ist bekannt, dass die Lösung des Uranoxyds im kohlensauren Ammoniak, welche man bei der Analyse der Pechblende nach ARFVEDSON's Methode erhält, bei einem gewissen Grade der Concentration kleine durchsichtige, schwefelgelbe Krystalle an die Gefässwandungen absetzt. Ist die Auflösung zu wenig gesättigt, so tritt diese Krystallbildung sehr langsam ein und erreicht bald ihre Gränze; ist sie dagegen zu concentrirt, so begegnet es einem oft, dass die Krystalle sich absetzen, ehe noch die Lösung von dem Eisenoxyd abfiltrirt worden ist. In diesem letzten Falle können die Krystalle aus einem doppelten Grunde eisenhaltig ausfallen, theils, indem sie mechanisch Eisenoxyd einschliessen, theils weil das durch kohlensaures Ammoniak gefällte Eisenoxyd in einer concentrirten Lösung dieses Reagens auflöslich ist. Ein Gehalt von weniger als 1 Procent Eisenoxyd reicht aus, die schöne schwefelgelbe Farbe in ein schmutziges Gelb umzuändern. Um sich von der gänzlichen Abwesenheit des Eisenoxyds zu überzeugen, bedient man sich am besten des Schwefelcyankaliums, das in der salzsauren Auflösung der reinen Krystalle keine Veränderung hervorbringt, bei einem geringen Gehalte an Eisenoxyd aber die bekannte blutrothe Färbung erzeugt. Vor dem

Löthrohre ist eine solche Beimengung schwieriger zu entdecken, da bekanntlich Uran und Eisen sich gegen Borax und Phosphorsalz auf eine ähnliche Weise verhalten. Dennoch zeigen beide Metalle auch hier einen sehr charakteristischen Unterschied, welcher darin besteht, dass die grüne Farbe des Urans in der Reductionsflamme, besonders bei Anwendung von Phosphorsalz, beim Erkalten der Perle zunimmt, während beim Eisen das Umgekehrte der Fall ist. Wenn die Phosphorsalzperle nur wenig Uran aufgelöst enthält, erscheint sie sogar im ersten Augenblicke nach dem Hervorziehen aus der Reductionsflamme farblos, nimmt aber sehr schnell eine hellgrüne Färbung an. Schon ein kleiner Gehalt an Eisenoxyd verhindert diese anfängliche Farblosigkeit. Die Farben der Uranperlen in der Oxydationsflamme nehmen, eben wie beim Eisen, während des Erkaltens ab.

Löst man die eisenhaltigen Krystalle in Wasser, wozu eine ziemlich grosse Menge erforderlich ist, so bleibt zwar das Eisenoxyd ungelöst zurück, aber die Lösung lässt sich dann, aller Kunstgriffe ungeachtet, nicht wieder zum Krystallisiren bringen, weil gleichzeitig mit dem Wasser Ammoniak, ein wesentlicher Bestandtheil der Krystalle, entweicht. Versetzt man die Flüssigkeit mit Weingeist, so bildet sich anfangs ein weisser flockiger Niederschlag, der nach einiger Zeit zu einem gelben Pulver zusammensinkt, und in der Zusammensetzung mit den Krystallen übereinzukommen scheint. Der Farbenunterschied zwischen letzteren und dem pulverförmigen Niederschlage entspricht vollkommen jenem zwischen dem krystallisirten und sublimirten Schwefel.

Die Darstellung reiner eisenfreier Krystalle gelingt am besten auf folgende Weise. Die durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällte Auflösung der Pechblende wird zur Verwandlung der Oxydule des Urans und Eisens in Oxyde so lange in der Wärme mit Salpetersäure versetzt, bis die schmutzig grüne Farbe derselben in Gelb übergegangen ist, und darauf mit Aetzammoniak gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird alsdann in eine verschliessbare Flasche gebracht, mit einer concentrirten, bis auf ungefähr 35° erwärmten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak einige Minuten lang stark geschüttelt, und darauf sogleich filtrirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit setzt in sehr kurzer Zeit Krystalle ab, wenn man das Auswaschen des Niederschlags auf dem Filtrum unterlässt. Letzterer hält indessen noch ziemlich viel der Verbindung zurück. Man kann diesen Rest mit Wasser auswaschen, und für sich auf die oben angegebene Weise mit Weingeist behandeln.

Die qualitative Zusammensetzung der in Rede stehenden Verbindung ist bekannt; es enthält dieselbe: Uranoxyd, Ammoniak, Kohlensäure und Wasser. Die quantitativen Verhältnisse dieser Bestandtheile wurden auf folgende Weise ermittelt. Der Gehalt an Uranoxyd lässt sich am sichersten aus der Menge des Oxyduls berechnen, welches nach dem Glühen der Krystalle zu-

rückbleibt. Das Uranoxydul behält dabei die Form der Krystalle, nimmt aber an Volumen bedeutend ab, und unterscheidet sich von dem auf gewöhnliche Weise dargestellten, durch seine glänzend schwarze Farbe, die erst beim Zerreiben den bekannten Stich ins Grünliche erhält. Ungeachtet das Material zu dieser Untersuchung unmittelbar bei der Pechblende von Joachimsthal nach ARFVEDSON'S Methode, also aus einer zink- und kobalthaltigen Mutterlauge gewonnen wurde, zeigten sich die Krystalle doch frei von diesen beiden Metallen, so dass man zur Darstellung des reinen Uranoxyduls keinen kürzeren Weg einschlagen kann, als die von der anhängenden Mutterlauge durch Abspülen mit wenigem Wasser und Pressen zwischen Fliesspapier gereinigten Krystalle des kohlensauren Uranoxyd-Ammoniaks durch Glühen zu zersetzen.

Man erhielt in 3 Versuchen 54,58, 54,39, 54,36, im Mittel 54,5 Oxydul = 55,47 Oxyd.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah einfach durch Eintragen einer gewogenen Menge der Krystalle in verdünnte Schwefelsäure unter den gewöhnlichen Cautelen, jedoch mit Hinweglassung des Chlorcalciumrohrs. Man erhielt 24,13 — 23,83, im Mittel 23,98 Kohlensäure.

Nachdem zur Ermittlung des Ammoniakgehalts ein vergeblicher Versuch gemacht worden war, diesen Bestandtheil durch Aetzkali auszutreiben und in Salzsäure aufzufangen, wandte man sich zu derselben Methode, deren sich H ROSE bei der Analyse der Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak bedient hat. Nach dieser Methode hinterliessen 0,500 Grm. der Verbindung 0,333 metallisches Platin, = 11,33 p. c. Ammoniak. Bleiben also 9,22 p. c. Wasser. Drei Versuche, in welchen das zerriebene Doppelsalz längere Zeit im Wasserbade bei einer Temperatur, die nicht 40° überstieg, ausgesetzt wurde, zeigten nahe übereinstimmend einen Verlust von 3 Procent. Zum Beweis, dass keine Zersetzung eingetreten war, diente theils die unveränderte Farbe des Doppelsalzes, theils dessen vollständige Löslichkeit im Wasser. Es ist also gerade $\frac{1}{3}$ des Wassers als Krystallwasser vorhanden, die anderen $\frac{2}{3}$ dienen, um das Ammoniak in Ammoniumoxyd zu verwandeln. Die sich ergebenden Formeln sind oben aufgeführt worden. (*Pogg. Ann. LV. p.* 229--236).

Ueber Darstellung der officinellen Blausäure, von WINCKLER.

Der Verf. ist durch seine Versuche zu der Ueberzeugung gelangt, dass es zur Darstellung einer gleichstarken und möglichst haltbaren verdünnten

Blausäure am zweckmässigsten ist, die Destillation der weingeistigen Mischung im Wasserbade vorzunehmen.

Mit Beachtung einiger bekannten Vorschriften wurden 120 Gr. krystallisirten, möglichst fein gepulverten, reinen, gelben, Cyaneisenkaliums in einer passenden kleinen tubul. Retorte mit einem Gemische von 240 Gr. reiner Phosphorsäure von 1,25 spec. Gew. und 480 Gr. 80procentigen Alkohols übergossen, die Tubulatur mit doppelter nasser Blase verschlossen, die Retorte auf dieselbe Weise luftdicht mit einer tubulirten Vorlage verbunden, welche 120 Gr. Weingeists von der angegebenen Stärke enthielt, und das Gemisch unter öfterem Bewegen der Retorte 24 Stunden der Ruhe überlassen. Die Destillation wurde hierauf auf dem grösseren Infundirgefässe des kleinen Beindorff'schen Kochapparates mit der Vorsicht unternommen, dass die Vorlage durch Einsenken in kaltes Wasser gehörig abgekühlt war, ausserdem beugte man durch eine luftdicht in den Tubulus eingesetzte dünne Glasröhre, deren Schenkel auf dem Boden eines mehr hohen als weiten, 30 Gr. Weingeistes haltenden Gläschens mündete, jedem möglichen Verluste an Blausäure vor.

Die Destillation bot in keiner Art Schwierigkeiten dar, und wurde so lange fortgesetzt, als noch etwas Tropfbarflüssiges in die Vorlage überging. Diesen Versuch wiederholte man unter ganz gleichen Verhältnissen 4 Mal, und prüfte sämmtliche Destillate, nachdem das Gewicht derselben durch Zusatz der erforderlichen Menge Weingeistes genau auf $1\frac{1}{2}$ Unzen gebracht worden war, mittels salpetersauren Silberoxyds auf Cyangehalt.

Der Cyangehalt verhielt sich ganz übereinstimmend. 100 Gr. der Säure lieferten als Mittel 9,027 Gr. Cyansilbers = 1,9868 Gr. Cyans = 2,062$\frac{0}{0}$ wasserfreier Blausäure. Das Cyan des in 120 Gr. gelben Cyaneisenkaliums enthaltenen Cyankaliums beträgt 26,30 Gr., im Destillate fand sich somit etwas mehr als die Hälfte (14,3049 Gr.) Cyans vor, und sämmtliche Destillate enthielten auch keine Spur Ameisensäure.

Der bei allen Versuchen gleichfarbige und hellblaue Rückstand hatte noch einen starken Geruch nach Blausäure, und lieferte durchs Ausziehen mit heissem Wasser, Filtriren- und Krystallisirenlassen, saures phosphorsaures Kali in ziemlich grossen und regelmässigen vierseitigen Säulen. Dieses erschien stellenweise schön rosenroth gefärbt, was wohl von einem Gehalte an phosphorsaurem Eisenoxyd herrühren dürfte.

Es lässt sich hiernach nicht bezweifeln, dass man durch genaue Befolgung der oben gegebenen Vorschrift eine Blausäure von stets gleichem Gehalte (2$\frac{0}{0}$) gewinnen kann; ein leicht zersetzbares Präparat bleibt dieselbe aber immer. Schon früher ist vorgeschlagen worden, die Haltbarkeit durch einen geringen Zusatz irgend einer stärkeren Säure zu sichern; nach des

Verf. Erfahrung eignet sich hierzu vor allen die reine Schwefelsäure, nur müsste in den Pharmakopöen die Menge genau bestimmt werden. Zusatz von 1 Procent verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure von 1,830 spec. Gew. und 5 Th. Wassers) ist hinreichend, und dürfte die Wirksamkeit der Blausäure wohl kaum modificiren.

Dass übrigens stets gleich starker Alkohol angewendet werde, gehört auch zu den Bedingungen einer stets gleichen Säure. Es ist aber der Einfluss des Wassers und des verschieden wasserhaltigen Weingeistes auf die mehr oder minder vollständige Zersetzung des Blutlaugensalzes durch verschiedene Säuren noch näher zu studiren. *(Jahrb. f. prakt. Pharm.* 1842. *S.* 1—4*).*

Darstellung reiner Salzsäure, nach Winckler.

24 Unzen reinsten, völlig lufttrocknen Chlornatriums, welches so trocken ist, dass es beim Anfühlen die Finger nicht befeuchtet, werden in eine tubul. Retorte gebracht, welche nicht über $\frac{1}{4}$ ihres Rauminhaltes mit der Mischung angefüllt werden darf, und mit einem wieder erkalteten Gemische von 44 Unzen englischer Schwefelsäure von 1,830 spec. Gew. und 7 Unzen Wassers übergossen, nachdem die Retorte zuvor mit einer rechtwinklicht gebogenen Glasröhre mit wenigstens 3 Fuss langen Schenkeln und $\frac{1}{2}$ Zoll weiter Oeffnung mittels eines gutschliessenden Stopfens und Caoutschuklutums verbunden ist, deren äusserer Schenkel nahe auf dem Boden eines mehr hohen als weiten Glases mündet, das 30 Unzen destillirten Wassers enthält, und von diesem ungefähr zu $\frac{2}{3}$ seines Raumes angefüllt ist. Nachdem man diese Flasche, deren Oeffnung zweckmässig durch die hineingeleitete Röhre beinahe verschlossen, sonst aber nicht weiter lutirt ist, in ein passendes Gefäss mit möglichst kaltem Wasser gestellt hat, beginnt man mit der Feuerung, und unterhält das Feuer, sobald die Mischung ruhig kocht, möglichst gleichmässig, bis sich das Hydrochlorgas nur noch durch langsam aufeinanderfolgende Blasen anzeigt, und das gebildete saure schwefelsaure Natron ruhig und fast ohne Schäumen fliesst. Ist dieses der Fall, so nimmt man den Apparat auseinander, und giesst den ziemlich dünnflüssigen Rückstand sogleich in ein passendes Gefäss aus, um das beim Erkalten des sauren schwefelsauren Natrons häufig eintretende Zerspringen der Retorte zu verhüten. Die gewonnene Säure beträgt, wenn genau gearbeitet wurde, nahe an 44 Unzen, und bringt man nun das Gewicht derselben durch Zusatz von destillirtem Wasser auf 45 Unzen, so enthält dieselbe 30 Gewichtsprocente wasserfreier Hydrochlorsäure. Das gebildete und geschmolzene saure schwefelsaure Natron beträgt dagegen etwas mehr als 60 Unzen. Die kleine Vorsicht, dass man

den in der Retorte befindlichen langen Schenkel der Glasröhre so schräg in die Höhe richtet, dass alles verdunstende Wasser in derselben verdichtet wird und in die Retorte zurückfliesst, verhindert jede Verunreinigung durch die zuweilen zufällig spritzende Masse, und ausserdem tritt bei den angegebenen Verhältnissen nur sehr wenig Wasserdampf auf, da die ganze Masse des Wassers durch das entstehende saure schwefelsaure Natron zurückgehalten wird.

Als Nebenprodukt kann man hierbei sehr schön krystallisirtes saures schwefelsaures Natron gewinnen, wenn man den flüssigen Rückstand in ein passendes, mehr hohes als weites, irdenes Gefäss ausgiesst, nach einiger Zeit die sich auf der Oberfläche bildende Salzhaut abnimmt, und den noch flüssigen Antheil des Salzes vorsichtig abgiesst; den ganzen innern Raum findet man alsdann mit grossen, oft zolllangen und $\frac{1}{4}$ Zoll dicken Krystallen bedeckt, die sich nach dem vollständigen Erkalten sehr leicht trennen lassen, und in gut verschlossenen Gläsern lange Zeit unverändert erhalten. (*Jahrb. für prakt. Pharm.* 1842. *S.* 4—6).

Ueber das Oel der *Madia sativa*, von Riegel.

Das Madia-Oel besitzt eine ziemlich tiefgelbe Farbe, eine dickliche Consistenz, einen eigenthümlichen schwachen Geruch (bekanntlich hat fast jedes fette Oel einen schwachen, charakteristischen Geruch) und einen milden, fettigen Geschmack. Das specifische Gewicht des rohen Oels fand man bei + 15° C. = 0,935, das des gereinigten Oels = 0,9286. Der Flüssigkeitszustand des Oels ist, nach der Schuebler'schen Methode, 31,5 bei + 15° C., verglichen mit dem des Wassers = 1000. Das Madia-Oel, das der Reihe der trocknenden Oele angehört, absorbirt eine nicht unbedeutende Quantität Sauerstoffgas; binnen 5 Monaten hatte es 150 Raumtheile Sauerstoffgas absorbirt und dadurch eine bedeutend stärkere Consistenz angenommen. In sehr dünne Schichten ausgegossen und mit der Luft in Berührung, bildete sich nach 6 Monaten eine zähe, ganz weisse (aus dem rohen Oele, das übrigens zum Theil einer sehr grossen Kälte ausgesetzt war), stark ranzig riechende und schmeckende Masse. Das Oel erstarrt bei — 22,5° C. *, ist in 30 Theilen kalten und 6 Theilen kochenden Alkohols und in Aether leicht löslich.

* Nach Winckler's Erfahrung erstarrte reinstes Madia-Oel, in einer Masse von acht Unzen, und in einem gewöhnlichen bouteillenförmigen, leicht bedeckten Arzneiglase der Kälte ausgesetzt, genau zwischen — 8 und 9° R., und

Das rohe Oel brannte 12 Stunden in einem Nürnberger Nachtlichte, ohne eine bedeutende Verminderung des Lichtes und ohne Verstopfung des Dochtes; in einer ARGAND'schen Lampe brannte es sehr hell und ohne Verstopfung des Dochtes. In einer Stunde verbrannten in Lampen mit Docht 24,15 Gran; in einer sogenannten englischen Lampe ohne Docht verlöschte das Oel. Um die Verdunstung und dadurch hervorgebrachte Wärmeintensität zu wissen, wurde $2\frac{1}{2}$ Zoll über der Flamme ein blechernes Gefäss mit 600 Gran Wassers angebracht, die Menge des verdunsteten Wassers (bei + 15° C.) während einer Stunde betrug 62 Gran, während die Menge des verdunsteten Wassers beim Repsöl 59 Gran und die Quantität des verbrannten Repsöls während einer Stunde 24 Gran betrug.

Mit 1 bis 2 Procent Schwefelsäure (concentrirter) vermischt, wird das Madia-Oel sogleich dunkelgrün gefärbt und setzt eine höchst geringe Menge einer gefärbten Substanz ab. Es lässt sich mit Schwefelsäure nach der bekannten Reinigungsmethode reinigen, verliert dadurch Farbe und Geruch, wird bedeutend leichtflüssiger und brennt in diesem Zustande mit einer hellen, nicht russenden Flamme.

Zu bemerken ist hierbei, dass das Reinigungs-Verfahren mit Kreide etc. auch bei diesem Oele kein empfehlenswerthes Resultat lieferte. Ein Theil Madia-Oel mit dem achten Theile Chlorkalks und der gehörigen Menge Wassers durch einander geschüttelt, giebt eine zähe, flüssige Verbindung, wovon das überschüssige Wasser sich abgiessen lässt. Nimmt man etwas weniger Chlorkalk und eine grössere Menge Wassers, fügt Chlorwasserstoffsäure zu und schüttelt das Ganze gut durch einander, so scheidet sich das Oel milchigtrübe ab. Durch Waschen und Filtriren erhält man dasselbe klar, aber nicht ganz entfärbt. Die Reinigung, resp. Entfärbung mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure, liefert nicht ganz unbefriedigende Resultate. Es wurden hiernach ein Theil chlorsauren Kalis, 2 Theile Chlorwasserstoffsäure und 500 Theile Madia-Oels gemengt und unter Umrühren erwärmt, wobei Entfärbung des Oels und Entwickelung von nach Chlor riechenden Gasarten zu bemerken ist. Das von der wässerigen Flüssigkeit sich leicht trennende Oel ist farblos, matt und wird durch Filtration vollkommen klar und durchsichtig.

Durch Salpetergas wird das rohe Madia-Oel in kurzer Zeit braunroth gefärbt; dauert die Einwirkung einige Zeit lang und lässt man das so be-

---

wurde bei — 6° R. wieder vollständig flüssig. Das Oel war mehre Tage zuvor einer Temperatur von — 5 — 6 — 7° R. ausgesetzt, und zeigte nicht die geringste Neigung zum Erstarren.

F. L. W.

handelte Oel an der Luft stehen, so wird dasselbe fast farblos. Durch Waschen und Filtriren wird es vollkommen klar und durchsichtig.

Mit Bleioxyd längere Zeit in gelinder Wärme digerirt, wird das Oel farblos, es setzt sich eine pomeranzengelbe Verbindung zu Boden und das Oel verdickt sich nach einiger Zeit und erlangt die Consistenz des Ricinusöls. Zuletzt ist die Masse hell, klar, venetischem Terpentin sehr ähnlich. Mit Bleioxyd gekocht, giebt das Oel ein schönes Pflaster und mit Natronlauge eine feste, wohlschäumende, geruchlose Seife. Die Kaliseife, die ebenfalls der Kaliseife anderer Oele zur Seite gestellt werden kann, ward mittels Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die von dem ausgeschiedenen Oele abgeschiedene Flüssigkeit der Destillation unterworfen, das Destillat mit Barytwasser versetzt und die Flüssigkeit auf ein geringes Volumen verdampft, mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Das Destillat war geruch- und geschmacklos, zeigte sich frei von Oel und enthielt keine Säure. (*Jahrb. für prakt. Pharm.* 1841. *S.* 345—348).

Weitere Versuche über Zahnkitt, von Ostermaier.

Durch Zusammenmischen von syrupdicker Phosphorsäure und Kalkhydrat kann man nur saure oder neutrale Verbindungen in Teigform erzeugen, nie aber eine basische, die besonders hinsichtlich der Dauer und der Erhaltung der Zähne weit vorzuziehen wäre.

Es ist dem Verf. seitdem gelungen, auch Verbindungen, die in ihrer Zusammensetzung der Knochenerde entsprechen, darzustellen, und diess geschieht auf folgende einfache Art:

52 Theile chemisch reinen, feingeriebenen Aetzkalks werden mit 48 Theilen wasserfreier, wolliger Phosphorsäure (die durch Verbrennen von Phosphor in trockner Luft erzeugt ist) in einem Reibschälchen schnell gemischt. Dieses wohlgemischte Pulver, welches während des Vermischens feucht geworden ist, wird in die zuvor etwas ausgetrockneten Zahnhöhlungen gut eingedrückt, an der Oberfläche möglichst glatt gemacht und befeuchtet.

Die Versuche, welche man mit durchlöchertem Bein anstellt, welches mit heissem Wasser befeuchtet und über verdampfendes Wasser so gehängt ist, dass es sich ungefähr in den nämlichen äusseren Verhältnissen, wie die Zähne im Munde, befindet, zeigen bald den wichtigen Zeitpunkt des Befeuchtens etc., so wie die erforderliche Behutsamkeit. Bringt man das feuchte Pulver in eine nasse Höhlung, so entsteht eine heftige Erhitzung, und die Masse wird, während sich die Verbindung bildet, herausgeschleudert; trock-

net man hingegen die Beinhöhlung ab, drückt das Pulver ein und befeuchtet hernach, so geht die Verbindung ruhig von Statten.

Das gemischte Pulver, welches durch Anziehung von Wasser aus der Luft feucht geworden ist, verwandelt sich nach und nach von selbst in phosphorsauren Kalk, bis es wieder trocken wird. Diess ist sodann ein Zeichen, dass schon der grösste Theil der Phosphorsäure mit Kalk verbunden ist. Man muss daher das noch übrige Pulver wegwerfen und eine neue Portion zusammenmischen.

Es ist natürlich, dass die durch Affinität der beiden Körper bedingte Festigkeit der nach dem Benetzen entstandenen Verbindung im Anfange am grössten ist und sofort abnimmt, jemehr die Verbindung nach und nach freiwillig an der Luft Statt gefunden hat. Der Zeitraum, in welchem die Mischung brauchbar ist, beträgt nur 1—2 Minuten, und ist desto kürzer, je feuchter die Luft ist.

Es versteht sich von selbst, dass man das Verhältniss von Phosphorsäure Kalk und willkürlich abändern kann.

Dass diese Verbindung, wenn sie auf die beschriebene Weise angewendet wird, schmerzende, cariöse Zähne, hinsichtlich des Gefühls und der Brauchbarkeit gesunden Zähnen gleich macht, diess hat bereits die Erfahrung erwiesen. Ob sie aber auch hinsichtlich der Dauer der theoretischen Voraussetzung entspricht, darüber muss erst die Zeit entscheiden. *(Jahrb. f. prakt. Pharm.* 1841. *S.* 472--474).

Kleinere Mittheilungen.

Fällung des Bleis durch Schwefelwasserstoff. Nach einer von Triboulet bei Reinigung des essigs. Kalis von Blei gemachten Erfahrung wird der letzte Rest von Blei in dem essigs. Kali nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt, sondern nur durch Schwefelwasserstoffammoniak, oder nach vorgängiger Sättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak. Es scheint also, als ob sich dieser Fall jenen andern anreihte, wo Blei aus sauern Lösungen durch H. S. nicht vollständig gefällt werden kann. *(Arch. d. Pharm. XXIX. S.* 234—235*)*.

Kalkmoxen. Osborne nimmt frischen Aetzkalk, streut ihn in einem Moxenträger, oder einem gefensterten Kartenblatte ½ Zoll hoch auf die Haut und giesst dann etwas Wasser darauf. Es wird auf diese Weise ohne sichtbare, den Kranken störende Verbrennungserscheinung sehr schnell eine äusserst intensive Hitze erzeugt, welche die Haut ziemlich tief zerstört und eine Geschwürsfläche von etwa der doppelten Grösse des mit Kalk bedeckten Flecks hervorbringt. (*Dobl. Journ.* 1842. *Jan.*).

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss in Leipzig* zu beziehen.

Vortheilhaftes Verkaufs-Anerbieten einer Apotheke.

Persönliche Verhältnisse machen den Verkauf einer bedeutenden und den Wünschen eines jeden Herrn Käufers gewiss entsprechenden Apotheke höchst wünschenswerth. Selbige liegt in einer bedeutenden und sehr wohlhabenden Stadt im Sächsischen, macht nach einer sechsjährigen Berechnung ein reines Medicinalgeschäft von jährlich 10—11,000 *Rthlr.*, hat einige besondere Gerechtsamkeiten und kann aus dem Hause *excl.* der für den eigenen Bedarf und das Geschäft nothwendigen Parzellen ein jährlicher Miethzins von 950 *Rthlr.* erhoben werden. Den *resp.* Herrn Kauflustigen wird auf frankirte Anfragen Näheres mitgetheilt durch das Comtoir von

Clemens Warnecke
in Braunschweig.

Apotheken-Verkauf.

In einem, ungefähr 2000 Einwohner haltenden Städtchen des Königreichs Sachsen soll die frequente einzige Apotheke, welche ein reines Medicinalgeschäft von jährlich 14 bis 1500 *Rthlr.* macht, sofort und mit geringer Anzahlung aus freier Hand verkauft werden, und erfahren die Herren Kauflustigen auf frankirte Anfragen das Nähere durch das Comtoir von

Clemens Warnecke
in Braunschweig.

Bei **C. G. Lüderitz** in Berlin ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben.

Lehrbuch der Stöchiometrie und der allgemeinen theoretischen Chemie, von **Dr. E. F. Rammelsberg.** gr. 8. geh. 2 Thlr.

Bei der Wichtigkeit chemischer Studien, welche heutzutage um ihrer selbst und ihrer Anwendung willen so allgemein sind, ist eine genaue Kenntniss der Stöchiometrie in ihrer Verbindung mit den allgemeinen theoretischen Grundlehren der Wissenschaft von hoher Bedeutung. Der Verfasser hat sich bemüht, diese Lehren, die dem Anfänger nicht selten einige Schwierigkeiten machen, möglichst klar und übersichtlich, und dem neuesten Standpunkte der Chemie entsprechend darzustellen, und insbesondere durch zahlreiche praktische Beispiele die Anwendung chemischer Rechnungen in den verschiedensten Fällen zu erläutern. Wir empfehlen daher das Werk Allen, denen das Studium der Chemie in irgend einer Beziehung Bedürfniss ist.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

28. Mai 1842. №. 22.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber Darstellung des Cyankaliums und seine Anwendung zu Bereitung der Blausäure, des cyans. Kalis, als Reductions- und Scheidungsmittel vieler Metalle, von J. Liebig.

Wenn man 8 Theile Blutlaugensalz auf einem heissen Eisenbleche stark trocknet (schwach röstet), sodann feingepulvert mit 3 Theilen trocknem kohlensaurem Kali innig gemengt in einen hessischen Tiegel, den man vorher schwach rothglühend macht, auf einmal einträgt und bei dieser Temperatur erhält, so schmilzt die Mischung anfänglich zu einem braunen Magma, unter lebhafter Gasentwickelung; nach einigen Minuten schon, wenn die flüssige Masse Rothglühhitze angenommen hat, sieht man die dunkle Farbe heller werden und beim fortgesetzten Schmelzen wird sie im Tiegel klar und bernsteingelb; steckt man von Zeit zu Zeit einen heissen Glasstab hinein, so bleibt nach dem Herausziehen das Anhängende nach dem Erstarren anfänglich braun, später wird es gelb und zuletzt, zu Ende der Operation, ist die Flüssigkeit, welche am Glasstabe hängen bleibt, klar und farblos wie Wasser, und erstarrt zu einer blendendweissen krystallinischen Masse.

Während des Schmelzens bemerkt man braune Flocken in der flüssigen Mischung herumschwimmen, welche zuletzt sich schwammartig vereinigen und eine hellgraue Farbe annehmen. Nimmt man nun den Tiegel aus dem Feuer und lässt ihn etwas abkühlen, so geschieht es meistens, dass sich das graue Pulver vollständig zu Boden setzt; durch ein- oder zweimaliges Umrühren mit dem Glasstabe wird dieses Absetzen erleichtert. Die darüberstehende heisse geschmolzene Masse lässt sich nun mit der grössten Leich-

tigkeit in eine heisse Porzellanschaale ausgiessen, ohne dass bei einiger Vorsicht ein Körnchen des abgesetzten Pulvers mitfolgt.

In der von dem Eisen abgegossenen Masse hat man ein Gemenge von 5 At. Cyankalium und 1 At. cyansaurem Kali.

Im Anfange der Schmelzung zerlegt sich das Eisencyanür des Blutlaugensalzes mit dem Kali des kohlensauren Kalis in Cyankalium und kohlensaures Eisenoxydul, dem in stärkerer Hitze das Cyankalium allen Sauerstoff entzieht; in Folge dieser Reduction erhält man cyansaures Kali und reines metallisches Eisen.

Wir erhalten von 2 At. Blutlaugensalz 5 Cyankalium, ein Viertel mehr also, wie beim Schmelzen in der Rothglühhitze für sich. Das cyansaure Kali, was ihm beigemischt ist, schadet zu keiner seiner Anwendungen.

Die Erklärung der Bildung des Cyankaliums unter den gegebenen Bedingungen ist nicht ganz richtig, weil das sich bildende kohlensaure Eisenoxydul sich vor der Reduction, wie sonst für sich, in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Eisenoxyduloxyd zerlegt, auf dessen Kosten eine nicht bestimmbare Menge mehr cyansaures Kali, wie nach obiger Formel, gebildet wird.

Das rückbleibende metallische Eisen, so wie die Wände des Tiegels, sind mit Cyankalium bedeckt; zur Wiedergewinnung desselben ist es am vortheilhaftesten, alles Lösliche aus dem Tiegel mit kaltem Wasser hinwegzunehmen und die erhaltene Auflösung des Cyankaliums mit etwas Schwefeleisen zu erwärmen, was sich mit grosser Leichtigkeit darin auflöst. Aus dieser Auflösung erhält man beim Verdampfen das Cyankalium als Blutlaugensalz wieder, in der Mutterlauge bleibt Schwefelkalium.

Zur Darstellung von Blausäure ist dieses Cyankalium weit geeigneter, wie das Blutlaugensalz und man erhält bei einer sehr erleichterten Destillation eine weit grössere Ausbeute.

Wie man weiss, setzt sich bei der Destillation des Blutlaugensalzes mit verdünnter Schwefelsäure ein bläulich weisses Pulver ab, eine Verbindung von Cyan, Kalium und Eisen, deren Zusammensetzung dem Cyaneisenzink analog ist. Aus der Bildung und Zusammensetzung dieses Körpers ergiebt sich, dass man aus 5 Atomen Blutlaugensalz nicht mehr Blausäure erhalten kann, als wie aus 9 Atomen Cyankalium. Wenn man das Blutlaugensalz nach der gegebenen Methode in Cyankalium verwandelt, so erhält man aus 5 Atomen Blutlaugensalz 25 Atome Blausäure, also 7 Atome mehr.

Auf 1 Atom Blutlaugensalz wird gewöhnlich zur Zersetzung mit Schwefelsäure von letzterer ein Verhältniss vorgeschrieben, was hinreicht, um mit dem Alkali saures schwefelsaures Kali zu bilden; bei Anwendung von Cyankalium ist nur 1 Atom Schwefelsäurehydrat nöthig.

Gleiche Theile Cyankalium und Schwefelsäurehydrat sind das beste Ver-

hältniss zur Darstellung der Blausäure; die Schwefelsäure reicht hin, um mit allem Kali neutrales schwefelsaures Kali, und mit dem durch Zersetzung des cyansauren Kalis entstehenden Ammoniak, saures schwefelsaures Ammoniumoxyd zu bilden. Das Cyankalium wird in seinem doppelten Gewicht Wasser gelöst und die mit ihrem dreifachen Gewichte Wasser verdünnte Schwefelsäure langsam in kleinen Portionen zugesetzt; vor jedem neuen Zusatze muss das entstehende Aufbrausen abgewartet werden.

Das (immer nach der beschriebenen Methode dargestellte) Cyankalium ist ein vortreffliches Mittel, um sich leicht und mit sehr geringem Verluste **cyansaures Kali** zu verschaffen. Am besten benutzt man hierzu die gewöhnliche Bleiglätte, die man vorher schwach glüht. Man bringt Cyankalium in einem hessischen Tiegel zum Fluss und trägt die gepulverte Glätte nach und nach hinein; das Bleioxyd wird augenblicklich zu Metall reducirt, was anfänglich als feines Pulver dem entstandenen cyansauren Kali beigemengt bleibt, bei stärkerer Hitze hingegen zu einem Regulus zusammenschmilzt. Man giesst die geflossene Masse aus und kocht die feingepulverte Schlacke, die weiter nichts ist, wie cyansaures Kali, mit Weingeist so lange aus, als man nach dem Abkühlen der Auflösung noch Krystalle erhält. Zur Darstellung von Harnstoff ist die Krystallisation des Kalisalzes aus Alkohol nicht nöthig.

Das Cyankalium ist ein vorzügliches **Reductionsmittel**.

Die Darstellung des Cyankaliums und cyansauren Kalis giebt zwei Beispiele ab. Die Eisenoxyde, mit Cyankalium zusammengeschmolzen, werden mit grosser Leichtigkeit reducirt; das Eisen bleibt entweder als Pulver dem schmelzenden cyansauren Kali beigemischt, oder es sintert zu einem Schwamm zusammen. Es liesse sich auf diese Reduction ein Verfahren gründen, um den Metallgehalt eines Eisenerzes auf trockenem Wege durch eine einzige Operation auszumitteln. Wenn eine gewogene Quantität des Erzes in einem Porzellantiegel mit einem Gemenge von Cyankalium und kohlensaurem Kali einer starken Rothglühhitze ausgesetzt wird, so gehen Thonerde und Kieselsäure in die Schlacke ein, während das reducirte Eisen durch Auslaugen mit kaltem Wasser davon getrennt und gewogen werden kann. Manganoxydul wird von Cyankalium nicht reducirt, es müsste, wenn es dem Eisenerz beigemischt wäre, in einer besonderen Operation bestimmt werden.

Streut man auf schmelzendes Cyankalium Kupferoxyd, so wird es augenblicklich mit Licht- und Wärmeentwickelung reducirt; man erhält nach dem Auswaschen einen zusammenhängenden Kuchen von reinem regulinischen Kupfer.

Am schönsten gehen die Reductionen von Zinnoxyd und Antimonoxyd von Statten. Bei einer schwachen Rothglühhitze wird das Zinn-

oxyd zu einem glänzenden Regulus, der sich als eine wohlgeflossene Kugel von der Schlacke trennen lässt, und auf die nämliche Weise kann man Antimonoxyd oder antimonige Säure in Metall zurückführen.

Alle diese Reductionen gehen bei einer schwachen, bei Tage nicht sichtbaren, Rothglühhitze vor sich, was den ganz besonderen Vortheil mit sich führt, dass von den reducirten Metallen kein Theil durch Verflüchtigung verloren geht.

Schwefelzinn und Schwefelantimon werden bei gelindem Schmelzen mit Cyankalium vor dem Löthrohre sowohl, wie im Porzellantiegel mit eben so grosser Leichtigkeit, wie die correspondirenden Oxyde reducirt, in der Schlacke findet sich Schwefelcyankalium. Aber nicht blos auf trockenem Wege, sondern auch im aufgelösten Zustande besitzt das Cyankalium reducirende Eigenschaften; mit einer Alloxanlösung vermischt, entsteht z. B. binnen wenigen Sekunden ein schwerer, im Wasser kaum löslicher, krystallinischer Niederschlag von dialursaurem Kali.

Mit Cyankalium und überschüssiger Blausäure erwärmt, verwandelt sich Kobaltoxyd, oder ein Kobaltsalz, Chlorür u. s. w. in Kobaltcyanidkalium, dessen Auflösung in Wasser durch Kochen mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, wie man aus den Beobachtungen L. GMELIN's weiss, nicht die geringste Zersetzung erfährt.

Nickeloxyd und die Nickelsalze werden von Cyankalium niedergeschlagen, dieser Niederschlag löst sich in einem Ueberschusse dieses Fällungsmittels mit gelber Farbe, und die entstandene Doppelverbindung von Cyannickel mit Cyankalium wird nicht durch Essigsäure, wohl aber durch verdünnte Schwefelsäure vollkommen zersetzt und das Cyannickel daraus wieder niedergeschlagen.

Wenn eine freie säurehaltige Mischung von einem Kobalt- und Nickelsalze mit Cyankalium im Ueberschusse versetzt wird, so dass sich der entstandene Niederschlag wieder auflöst, so hat man freie Blausäure, Cyankalium, Cyannickel und Kobaltcyanür in Auflösung, das letztere geht bei gelindem Erwärmen augenblicklich in Kobaltcyanidkalium über, setzt man nun in der Kälte verdünnte Schwefelsäure zu, so treten drei Fälle ein.

Waren Kobalt und Nickel in der Auflösung in dem Gewichtsverhältnisse von 2 Kobalt zu 3 Nickel (Verhältnisse, die ihren Atomgewichten in dem Kobaltcyanidnickel entsprechen), so ist der entstehende Niederschlag Kobaltcyanid-Nickel von bläulichweisser Farbe. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält weder Nickel noch Kobalt.

Enthält die Auflösung weniger Nickel als diesem Verhältniss (2 Kobalt auf 3 Nickel) entspricht, so bleibt in der Auflösung eine gewisse Quantität

Kobaltcyanidkalium gelöst, und der Niederschlag ist ebenfalls Kobaltcyanid-Nickel.

War in der Auflösung mehr Nickel vorhanden, so enthält der Niederschlag ein Gemenge von Cyannickel mit Kobaltcyanid-Nickel.

In dem ersten und zweiten Falle wird der durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entstandene Niederschlag mit der sauren Flüssigkeit in einem Kolben so lange im Sieden erhalten, bis man keine Spur mehr von entweichender Blausäure bemerkt (oder man dampft ihn geradezu im Wasserbade zur Trockne ab) und sodann mit überschüssigem kohlensauren oder ätzenden Kali gelinde erwärmt; das Kobaltcyanidnickel wird hierdurch zerlegt in reines oder kohlensaures Nickeloxyd, was man auf einem Filter auswaschen, trocknen und wiegen kann, und in eine alkalische Flüssigkeit, die alles Kobalt enthält. Nach dem Abdampfen der letzteren, unter Zusatz von etwas Salpeter, bis zur Trockne und Glühen des trockenen Rückstandes, bleibt beim Uebergiessen mit Wasser alles Kobalt als Oxyd zurück.

Dieses Verfahren ist bei allen Analysen der Kobalterze, worin die Quantität des Kobaltes vorwaltet, anwendbar. Bei Nickelerzen, bei denen also die Kobaltmenge nur Minima betragen, muss man die Vorsicht gebrauchen, zur Fällung der in dem Cyankalium gelösten Cyanmetalle sich eines ziemlich starken Ueberschusses von Salzsäure zu bedienen und die Mischung muss im geringsten Falle eine Stunde lang im Sieden erhalten werden. Der entstandene Niederschlag enthält nämlich in diesem Falle Cyannickel beigemischt, das sich mit Kali in Cyankalium und Nickeloxyd zerlegt, aber dieses Cyankalium behält eine andere Portion Nickel in Auflösung.

Durch das Kochen des Niederschlags mit Salzsäure wird das Cyannickel zerlegt in Chlornickel und Blausäure, die durch das Sieden entfernt, der vollständigen Fällung nicht mehr hinderlich ist. Kobaltcyanid-Nickel wird durch siedende Salzsäure nicht angegriffen, so dass man bei Kobaltgehalt auf eine vollständige Auflösung nicht zählen darf. Wenn man keine Blausäure mehr riecht, hat man übrigens das Kochen lange genug fortgesetzt.

Versuche, die Auflösung der beiden Cyanmetalle in Cyankalium durch Kochen mit Quecksilberoxyd zu scheiden, haben ein minder sicheres Resultat gegeben.

Da das Cyankalium eine gewisse Menge cyansaures Kali enthält, so entsteht bei seiner Zersetzung durch eine Mineralsäure eine gewisse Quantität Ammoniaksalz, so dass also nach dem Kochen und dem Zusatze von Aetzkali, Ammoniak aus der Flüssigkeit frei wird, was eine gewisse Quantität Nickeloxyd in Auflösung behält; durch minutenlanges Kochen oder durch stärkeren Zusatz von Aetzkali scheidet sich dieses Nickeloxyd vollständig ab.

Ganz dasselbe Scheidungsverfahren lässt sich zur Trennung des Man-

gans von Kobalt benutzen, nur kann man hierbei auf eine vollständige Auflösung des bei Zusatz von Cyankalium in der Mischung beider Metallsalze entstandenen Niederschlags nicht rechnen, der grösste Theil des Mangancyanürs bleibt ungelöst zurück. Man filtrirt den Rückstand ab und behandelt die Flüssigkeit, wie wenn man Nickel von Kobalt zu scheiden hätte.

Nicht minder vortheilhaft ist das Cyankalium zur Trennung des Chromoxyds von Eisenoxydul anwendbar. Wird eine Mischung von beiden, die man zur Vorsicht um das Eisen als Oxydul in der Flüssigkeit zu haben, mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat (ein Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium leistet denselben Dienst), mit Cyankalium gefällt und ein Ueberschuss davon zugesetzt, so löst sich das Eisen augenblicklich als Blutlaugensalz auf und alles Chromoxyd bleibt zurück.

In manchen Fällen wird das Cyankalium zur Scheidung des Eisens von der Thonerde (wenig Eisen von viel Thonerde) mit Nutzen angewendet, da sich Eisenoxydul, so wie Schwefeleisen mit einer so grossen Leichtigkeit in Cyankalium löst, Thonerde aber darin unlöslich ist. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLI. p.* 285—294*).*

Ueber Bildung der Ameisensäure im Terpentinöl, von Weppen.

Die saure Reaction des käuflichen Terpentinöls rührt von Ameisensäure her, die man in dem bei Rectification des Oels angewendeten W. leicht nachweisen kann. Allerdings können durch Verlust von $C\,O_2$ u. $2\,H_2O$ aus 1 At. Terpentinöl 2 At. Ameisens. entstehen. Ob sich diess in der That so verhalte, suchte der Verf. durch Oxydation des Terpentinöls mit chroms. Blei und Schwefels. zu ermitteln.

Das Oel war entweder vorher durch Schütteln mit Wasser und etwas kohlensaurer Talkerde entsäuert, oder es wurde rectificirtes Terpentinöl angewendet, das nicht sauer reagirte. Bald nachdem das Gemisch zum Kochen gekommen war, wurde das chromsaure Blei reducirt; mit dem Oele destillirte ein sauer reagirendes Wasser, worin sich Ameisensäure nachweisen liess und zugleich entwickelte sich Kohlensäure, da Kalkwasser durch die Luft, die aus der tubulirten Vorlage entwich, stark getrübt wurde.

Die Verhältnisse der zur Destillation angewendeten Substanzen haben bedeutenden Einfluss auf die Quantität der gebildeten Ameisensäure. Zuweilen erhielt man eine kaum merkliche Reaction des Destillats auf salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd, dann einmal wieder war die Reduction sehr stark. In allen Fällen aber erhält man doch im Verhältnisse zu der Menge

des Oels und des chromsauren Bleis nur wenig Ameisensäure, weil die Flüssigkeiten sich nicht mischen. Erst nach mehrern Destillationen erhielt man so viel Säure, dass man damit ein Bleisalz darstellen konnte, aus dem man sie mit Schwefelwasserstoff wasserfrei abschied. Ohne Mitwirkung von Schwefelsäure wird das chromsaure Blei vom Terpentinöl nur sehr schwer reducirt, auch ist es nicht zweckmässig, statt des chromsauren Salzes Bleisuperoxyd anzuwenden.

Man kann die Destillation so weit fortsetzen, bis fast alles Wasser der verdünnten Schwefelsäure übergegangen ist. Das in der Retorte zurückbleibende Oel ist mehr oder weniger braun gefärbt, das übergegangene ist gelblich und riecht sehr ähnlich dem Oele des römischen Kümmels.

Mueller hat vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dass sich Terpentinöl mit Bleiessig geschüttelt nach und nach braun färbt.

Brandes sagt, dass keine solche Färbung Statt findet, wenn man Bleiglätte mit Terpentinöl zusammenbringt, diess ist jedoch ein Irrthum. Die Färbung tritt besonders in gelinder Wärme sehr bald ein, während eine starke Sauerstoffabsorption vor sich geht. Allmälig entfärbt sich das Oel wieder und man findet einen gelben, voluminösen Niederschlag statt des schweren, compacten Oxydes auf dem Boden des Gefässes. Wenn man diesen abfiltrirt und so lange mit Alkohol auskocht und auswäscht, bis der durchgegangene Alkohol von Wasser nicht mehr getrübt wird, dann trocknet und den lockern, gelben Niederschlag in einer Röhre mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so lässt sich durch Alkohol von dem entstandenen Schwefelblei ein harziger Körper ausziehen, dessen Auflösung sauer reagirt und beim Verdunsten in gelinder Sonnenwärme kleine Gruppen von zarten, weissen Krystallen absetzt. Bei rascherem Abdampfen bilden sich keine Krystalle, sondern nur eine braune zähe Masse.

Die Analyse obiger Krystalle ist von Kolbe im Göttinger Laboratorium gemacht.

C	55,14	—	54,00	18	53,95
H	6,97	—	6,93	28	6,85
O	37,89	—	39,07	10	39,20

Dieser Körper ist offenbar ein anderer als der, welchen Bromeis durch Oxydation des Terpentinöls und Colophons mit Salpetersäure darstellte. Die Auflösung der Krystalle in Alkohol schlägt die meisten Metallsalze nieder und wird durch Wasser gefällt. Durch Zusatz von Alkohol werden die Niederschläge wieder aufgelöst. Wenn man die gelbe Bleiverbindung aus dem das saure Harz abgeschieden wurde, noch feucht von dem zum Auswaschen angewendeten Alkohol einer etwas über den Siedepunkt des Was-

sers gehenden Temperatur aussetzt, so verglimmt er sehr lebhaft und hinterlässt metallisches Blei.

Wenn man den obenerwähnten gelben Bleiniederschlag, nachdem er durch Pressen von dem anhängenden Terpentinöl entweder grösstentheils, oder durch Auswaschen mit Alkohol gänzlich davon befreit war, mit Wasser auskochte, so löste diess eine Bleiverbindung auf. Die Auflösung trübte sich bald an der Luft und setzte kohlensaures Blei ab. Sie konnte basisch ameisensaures Blei enthalten, gebildet durch die im rohen Terpentinöl sich vorfindende Ameisensäure.

Man versuchte nun, ob sich diese lösliche Verbindung auch wohl bilden würde, wenn man ein Oel anwendete, dem die Säure durch Schütteln mit Wasser und Magnesia entzogen war. Es fand sich nun, dass allerdings ein entsäuertes Oel, mit Bleioxyd behandelt, wieder eine in Wasser lösliche Bleiverbindung gab. Der gelbe Bleiniederschlag wurde ausgepresst, in gelinder Wärme getrocknet und nun wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die filtrirten Auflösungen wurden mit Schwefelwasserstoff behandelt, die abgeschiedene Säure durch Digestion mit Bleiweiss wieder an Blei gebunden; diese Auflösung wurde concentrirt und nun wieder durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat enthielt Ameisensäure, erkennbar an ihren Reactionen auf salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd, an der Färbung mit Eisenchlorid u. s. w.

Aus dem Terpentinöle bildet sich also durch Oxydation an der Luft unter Mitwirkung von Bleioxyd Ameisensäure. Gleichzeitig scheint sich aber auch die oben erwähnte harzige Säure zu bilden. Wenn man annimmt, dass **4** At. Terpentinöl **14** At. Sauerstoff absorbiren, wenn man dann **1** At. Ameisensäure und **1** At. Wasser abzieht, so hat der Rest die Zusammensetzung des Harzes.

Es fragt sich, ob bei Oxydation des Terpentinöls an der Luft ohne Mitwirkung von Bleioxyd sich neben Ameisensäure und Wasser auch dieselbe harzige Säure bilde? Diess scheint nicht der Fall zu sein. Wenn man nämlich rohes Terpentinöl mit Wasser und kohlensaurer Magnesia schüttelt, so findet sich in dem Wasser eine Magnesiaverbindung aufgelöst, welche durch Zusatz von Säuren einen weissen, in Alkohol löslichen Niederschlag giebt, und wovon die meisten Metallsalze, Quecksilberchlorid erst beim Erhitzen gefällt werden. Mit essigsaurem Blei erhält man einen weissen Niederschlag, und wenn damit die Fällung aufgehört hat, so erhält man noch einen Niederschlag mit basisch essigsaurem Blei. Das erstere wurde so lange ausgewaschen, bis das durchgehende nicht mehr auf Blei reagirte, dann getrocknet und in einer Glasröhre mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Alkohol zog nun aus dem Schwefelblei ein sauer reagirendes Harz aus, das sich

beim langsamen Verdunsten des Alkohols theils in kleinen weissen Gruppen mit Andeutung von Krystallisation, theils als braune, zähe Masse absetzte.

Da es schwer hielt, reine Krystalle zu erhalten, so analysirte KOLBE die Bleiverbindung.

C	45,99	—	45,8	28	45,56
H	6,47	—	5,8	42	5,60
O	18,36	—	19,0	9	19,24
PbO	29,18	—	29,18	1	29,60

(Ann. der Ch. u. Pharm. XLI. S. 294—300).

Ueber Laurin und das feste Fett der Lorbeeren (*Laurostearin*) von MARSSON.

Bekanntlich hat BONASTRE aus den Lorbeeren des Laurin einen krystallinischen, dem Stearopten verwandten Körper dargestellt. Die nähere Untersuchung desselben schien wünschenswerth.

Der Verf. zog die grob gepulverten Lorbeeren wiederholt mit Weingeist aus, presste heiss aus, filtrirte und überliess die Tincturen 24 Stunden der Ruhe, um zu sehen, ob sich etwas ausscheiden würde. Die Tinctur fing schon an sich beim Erkalten zu trüben, und am andern Morgen hatte sich ein voluminöser, flockiger Niederschlag abgesetzt, der sich nach dem Abfiltriren und Abwaschen mit Weingeist als ein schwach gelb gefärbtes Fett zu erkennen gab. Von den klaren, dunkelbraun gefärbten Tincturen wurde der Weingeist bis auf den dritten Theil abdestillirt, nach dem Erkalten schied sich noch nichts krystallinisches aus. Beim weiteren Verdampfen trennte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, in eine ölige und weingeistige, aber in keiner von beiden war auch nur die geringste Spur von Krystallen zu entdecken, und bei den oft wiederholten Extractionen der Lorbeeren mit Alkohol, ist es nicht gelungen, BONASTRE's Laurin darzustellen. Sollte dieser Körper vielleicht ein Stearopten gewesen sein, das sich durch Oxydation des ätherischen Oeles in alten Lorbeeren gebildet hatte?

Um sich zu überzeugen, ob wirklich der Körper, der sich beim Erkalten des alkoholischen Auszuges ausgeschieden hatte, Stearin sei, machte M. ihn zum Gegenstande einer Untersuchung, die als Resultat ergab, dass es ein von den bis jetzt bekannten Fetten verschiedener fetter Körper sei, den der Verf. mit dem Namen Laurostearin bezeichnet.

Man stellt das Laurostearin am besten auf folgende Weise rein dar. Die gepulverten Lorbeeren werden drei bis vier Male mit kochendem Alkohol

extrahirt, jedes Mal heiss ausgepresst, und die Flüssigkeit noch so heiss wie möglich filtrirt. Man lässt die Tincturen 24 Stunden stehen, worauf sich alles Laurostearin als ein weissgelber käsiger Niederschlag ausgeschieden hat; durch Abdestilliren des Alkohols von der überstehenden Flüssigkeit kann man kein Laurostearin mehr erhalten, weil die geringe Menge, die noch aufgelöst bleibt, von der grossen Menge flüssigen, grünen Fettes gelöst erhalten wird. Wäscht man das so ausgeschiedene Laurostearin sehr sorgfältig mit kaltem Alkohol aus, so erhält man es nach dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gewöhnlich schon ganz weiss, nur hier und da bemerkt man in dem krystallinischen Brei gelbliche Flecke, die von einem harzartigen, nicht krystallisirbaren Körper herrühren, der sich beim Erkalten des Alkohols ebenfalls ausscheidet. Befreit man das Laurostearin durch Drücken zwischen Fliesspapier von Alkohol, den man durch Liegen an der Luft, oder bei sehr gelinder Wärme völlig verdunsten lässt, und schmilzt das trockene Fett dann im Wasserbade, so sieht man, dass sich der harzartige Körper in grünlich bräunlichen Flocken ausscheidet, die man am besten durch Filtration durch dünnes Fliesspapier in einem Doppeltrichter (zwei durch einen Kork in einander gesteckte Glastrichter), worin man den innern Trichter von kochendem Wasser stets umgeben und heiss erhält, trennt. Das Fett fliesst völlig klar durch, und durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es vollkommen weiss und rein und von constantem Schmelzpunkte. Ist man beim ersten Auswaschen und Umkrystallisiren nicht sorgfältig genug, so ereignet es sich leicht, dass nach dreimaligem Umkrystallisiren sich beim Schmelzen des Fettes der harzige Körper noch nicht abscheidet, und sich daher noch nicht durch Filtration trennen lässt, man muss dann noch ein bis zwei Mal umkrystallisiren.

Aus dem *Oleum laurin. unguinos.*, wie es im Handel vorkommt, ist es dem Verf. nicht gelungen, das Laurostearin in reinem Zustande darzustellen, obgleich es einen wesentlichen Bestandtheil desselben bilden muss. Vielleicht geben fernere Versuche darüber uns einen Weg an, die Aechtheit desselben zu erkennen.

Laurostearin bildet im reinen Zustande aus Alkohol krystallisirt, einen blendend weissen, lockern Körper, der aus sehr kleinen, häufig sternförmig gruppirten, seidenglänzenden Nadeln besteht. Es ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in starkem, kochenden ziemlich leicht löslich, beim Erkalten krystallisirt daher fast alles wieder heraus. In Aether ist es sehr leicht löslich, beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt es eben so wie aus Alkohol. Es schmilzt bei 44° — 45° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer, dem Stearin ähnlichen, durchaus nicht krystallinischen Masse, die spröde und zerreiblich ist. Durch Kalilauge lässt es sich ziemlich leicht ver-

seifen, und bildet einen völlig klaren Seifenleim; die durch Kochsalz abgeschiedene Seife ist hart, und giebt durch Säuren zersetzt, eine fette Säure, die Laurostearinsäure. Durch trockne Destillation giebt es Acrolein und einen fetten, festen Körper, der aus Aether krystallisirbar ist. Es enthält also Glycerin.

Es besteht aus:

C	73,81	74,07	73,75	27 =	2048,10	74,20
H	11,68	11,55	11,71	56 =	311,99	11,30
O	14,51	14,38	14,54	4 =	400,00	14,50
	100,00	100,00	100,00		2760,09	100,00

oder $C_{24} H_{46} O_3 + C_3 H_4 O$ — analog der von STENHOUSE für das Palmitin angenommenen Formel.

Laurostearinsäure. Man erhält sie durch Verseifen des reinen Fettes mit Kalilauge, Abscheiden der Seife durch Kochsalz, und Zersetzen der heissen Auflösung durch Weinsäure, als ein farbloses, oben schwimmendes Oel, das beim Erkalten zu einer durchsichtigen, festen, krystallinischen Masse gesteht. Durch wiederholtes Umschmelzen mit Wasser befreit man sie von anhängender Säure. Sie ist sehr leicht löslich in starkem Alkohol, konnte aber weder aus diesem, noch aus schwachem Alkohol krystallisirt erhalten werden. Noch leichter löst sie sich in Aether, krystallisirt aber ebenfalls nicht beim freiwilligen Verdunsten desselben. Ihr Schmelzpunkt ist niedriger als der des Fettes selbst, und liegt zwischen 42° — 43° C. Ihre alkoholische Auflösung reagirt stark sauer. Die so abgeschiedene Säure ist das Hydrat, die wasserfreie besitzt nach der Analyse ihrer Salze folgende Zusammensetzung:

C	24	1820,50	—	75,61
H	46	287,03	—	11,92
O	3	300,00	—	12,47
		2407,53	—	100,00

Die Zusammensetzung der Säure im Hydratzustande, wie sie aus den Salzen abgeschieden wird, wurde in folgenden Elementaranalysen gefunden:

C	72,16	—	71,94	—	72,18	24	1820,50	—	72,24
H	12,05	—	12,09	—	11,98	48	299,51	—	11,88
O	15,79	—	15,97	—	15,84	4	400,00	—	15,88
	100,00	—	100,00	—	100,00		2520,01	—	100,00

Laurostearinsaures Natron. — Man erhält es, wenn man zu einer concentrirten kochenden Auflösung von reinem kohlensauren Natron Lau-

rostearinsäure setzt, doch so, dass ersteres stets im Ueberschusse vorhanden ist. Die Kohlensäure wird unter Aufbrausen ausgetrieben und die Säure verbindet sich sehr leicht mit dem Natron zu einer klaren Auflösung. Man dampft im Wasserbade zur Trockne ab, zieht mit absolutem Alkohol aus, das überschüssige kohlensaure Natron bleibt zurück und man erhält eine klare Auflösung von einer Natronseife. Sie krystallisirt weder deutlich aus Alkohol noch aus Wasser, durch viel Wasser wird die wässrige Auflösung getrübt. Mehrere laurostearinsaure Salze lassen sich durch doppelte Zersetzung daraus darstellen. Das bei 100° getrocknete Salz enthält 13,76 — 13,95 p. c. Natron.

Laurostearinsaures Silberoxyd. — Zersetzt man die Auflösung der Natronseife in schwachem Alkohol durch eine völlig neutrale Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man das laurostearinsaure Silberoxyd als einen weissen, höchst voluminösen, in der Flüssigkeit schwimmenden Niederschlag. Ist es gut ausgewaschen, und frei von jeder Spur salpetersaurem Silber, so bleibt es nach dem Trocknen ganz weiss, und vor Staub und Schwefelwasserstoff geschützt, kann man es in verschlossenen Glasröhren längere Zeit dem Lichte aussetzen; ohne dass es im Geringsten davon afficirt wird, es bleibt vollkommen weiss. Es ist sehr leicht in Ammoniak löslich und aus einer concentrirten heissen Auflösung krystallisirt es beim freiwilligen Verdunsten in sehr kleinen nadelförmigen Krystallen.

Das bei 100° C. getrocknete Salz besteht aus:

C	47,34	24	1820,5	—	47,17
H	7,58	46	287,0	—	7,43
O	7,83	3	300,0	—	7,79
Ag O	37,25	1	1451,6	—	37,61
	100,00		3859,1	—	100,00

Die Lorbeeren enthalten ausserdem eine bedeutende Quantität eines flüssigen grünen Fettes und Harz, welches aber keine besondere sauren Eigenschaften zeigt. *(Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI. S. 329—336).*

Ueber das Stärkemehl der Kryptogamen, von Dr. Steinberg.

Die gebräuchlichsten Stärkemehlarten, welche sich in den Gramineen, den Palmen, den Maranthaceen, in den Solaneen u. s. w. finden, zeigen nach eigener Prüfung des Verf. sämmtlich die gleiche eigenthümliche, längst bekannte Reaction auf Jod. Das Stärkemehl, welches in den Akotyledonen,

und zwar in den Flechten sich findet, so wie das einiger dikotyledonischer Gewächse, als in *Menyanthes trifoliata*, *Angelica archangelica*, *Dahlia pinnata*, *Datisca canabina*, *Inula Helenium* und mehreren anderen, die ebenfalls von Neuem geprüft wurden, sollen sich nach den durch jahrelange Traditionen autorisirten Angaben anders gegen Jod verhalten, als die bereits oben erwähnte Stärke. Bei des Verf. Prüfungen stellten sich aber so bedeutende Abweichungen von den früheren Erfahrungen heraus, dass sie zur genauern Beachtung dieses Gegenstandes, so wie zur nähern Untersuchung einiger Flechten und Algen Veranlassung gaben.

Das Inulin verhält sich zum Theil den früheren Angaben analog, nur wurde, statt einer grünlich-gelben Verbindung, eine bei weitem mehr dunkel grünblaue Verbindung beobachtet. Das Flechtenstärkemehl soll nun aber grünbraun gefärbt werden. Verschiedene Stärkemehllösungen der *Cetraria islandica* gaben aber sämmtlich dieselbe schön blaue Verbindung, wie sie bei der gemeinen Stärke beobachtet wird. Die Reactionen waren bei verschiedenen Versuchen so intensiv und übereinstimmend, dass jeder Zweifel an der Richtigkeit der Beobachtung unstatthaft wäre. Die so erzeugte blaue Jodstärke verhielt sich bei fernerer Behandlung ganz wie die gewöhnliche; sie wurde beim Erwärmen entfärbt und beim Erkalten trat die Färbung wieder hervor, sie wurde entfärbt durch arsenige Säure und Schwefelsäure stellte die Färbung wieder her u. s. w.

Einer genauern Prüfung hinsichtlich ihres Gehaltes an Stärkemehl und dessen Verhalten gegen Jod wurden nun folgende Flechten unterworfen: *Usnea plicata*, *Cenomyce rangifera*, *Parmelia saxatilis*, *Sticta pulmonacea* und *Parmelia parietina*. Die drei ersten Flechten verhielten sich ihrer chemischen Beschaffenheit nach einander analog; ihre sämmtlichen schleimigen Abkochungen, welche sauer reagirten, zeigten sich, in welcher Weise auch die Prüfung angestellt werden mochte, völlig indifferent gegen Jodtinctur; sie würden demnach kein Stärkemehl, sondern Pflanzenschleim oder modificirtes Stärkemehl enthalten.

Auffallende Resultate gaben die Versuche mit *Sticta pulmonacea* und *Parmelia parietina*, deren schleimige Abkochungen gleichfalls sauer reagirten. Jod rief in einer concentrirten Abkochung von *Sticta* eine blaugrüne Verbindung hervor, die beim Erhitzen sich aufhob, beim Erkalten auch nicht wieder eintrat, während durch Säuren eine schwach grünliche Färbung wieder hervorgerufen wurde. Eine gleiche Abkochung von *Parmelia* gab wiederholt mit Jod, und zwar augenblicklich, eine schön blaue Färbung, die jedoch jedes Mal im Ueberschusse der Abkochung verschwand. Durch Zusatz von Schwefelsäure trat eine sehr schwach blaue, durch Salpetersäure eine grüne Färbung wieder ein, während andere Säuren nur spurweise und

unbestimmt darauf einwirkten und Alkalien gar keine Reactionen wahrnehmen liessen. Diese Pflanze enthält demnach also wahrscheinlich eine Substanz, welche zersetzend auf die eben gebildete Jodstärke einwirkt, und verzeihlich würde der Schluss sein, dass die übrigen untersuchten Flechten eine ähnliche Substanz in grösserer Menge enthielten, so dass durch diese bei einigen Flechten die Verbindung des Jods mit dem Stärkemehle gleichsam schon im *statu nascenti* wieder aufgehoben, bei anderen aber die entstandene Jodstärke wesentlich modificirt werde.

Von den Wasseralgen, welche zum Theil so ausgezeichnet durch ihren Reichthum an Jod sind, zog zunächst eine Species, *Sphaerococcus crispus*, seit längerer Zeit schon als *Lichen Carageen* in den Handel gebracht, die Aufmerksamkeit auf sich, und die theilweise schwarzblaue Färbung einzelner Exemplare, die namentlich beim Einweichen derselben in warmem Wasser deutlich hervortritt, liess auf eine bereits durch die Natur gebildete Jodstärke in diesen Exemplaren schliessen. Diese Alge soll nach der Angabe mehrerer Schriftsteller fast nur aus Pflanzenschleim bestehen, und der Jodgehalt noch zweifelhaft sein. Auf gewöhnlichem Wege liess sich der Jodgehalt nicht ermitteln; die Abkochung dieser Pflanze zeigte selbst mit Anwendung des elektrischen Stromes keinen Jodgehalt, wohl aber die Abkochung der Asche.

Durch Einäschern des *Lich. Carag.* und durch Auslaugen der Asche wurde eine klare, fast unschmackhafte Flüssigkeit erhalten, von der ein Theil, in gewöhnlicher Art behandelt, keine Spur von Jod erkennen liess; ein anderer angesäuerter Theil dieser Lauge wurde darauf mit den Polen einer mässig starken volta'schen Säule in Verbindung gesetzt, und zwar so, dass an der Platindrahtsspitze des positiven Poles, wo diese die Flüssigkeit berührte, ein Klümpchen Kleister angesteckt war. Hier that sich nun nach kurzer Zeit das Vorhandensein von Jod auf überraschende Weise kund, indem der Kleister sich sehr bald intensiv blau färbte*. Durch beiläufige weitere Analyse der Flüssigkeit wurde Natron gefunden, an dessen Radical die geringe Menge Jod im *Sphaeroc. crisp.* gebunden ist. So entschieden als das Jod nachgewiesen wurde, so wahrscheinlich stellte sich auch die Anwesenheit geringer Mengen Stärkemehls heraus. Nach vielfachen Andeutungen und Erfahrungen, die aus längerer Bearbeitung dieser Substanz hervorgingen, scheint das Stärkemehl nicht gleichmässig im *Lich. Carag.* verbreitet, sondern vielmehr nur an einzelnen Stellen des Gewächses abgelagert vorzukommen, und auch hier möchte der partielle Stärkemehlgehalt in einzelnen Exemplaren stärker her-

---

* Diese höchst empfindliche Methode der Nachweisung von Jod empfiehlt der Verf. auch für andre Fälle, z. B. bei Untersuchung des Leberthrans.

vortreten als bei anderen, woraus die Entstehung der vermutheten Jodstäke an einzelnen Stellen sich hinreichend erklären liesse.

Die violetten und mehr oder weniger intensiv blauen Theile des *Lich-Carag.* wurden, in der Voraussetzung, dass sie von Jodstäke herrühren möchten, weiter geprüft, und die erhaltenen Resultate entsprachen der Voraussetzung vollkommen. Mit Wasser gekocht, wurden sie entfärbt; nach längerer Zeit trat die ursprüngliche Färbung wieder schwach, aber doch unverkennbar hervor; arsenige Säure, Quecksilbercyanid und salpetersaures Quecksilberoxydul entfärbten bei sorgfältiger Behandlung die ausgewählten Stücke vollkommen, und Schwefelsäure und Salpetersäure stellten die blaue Farbe wieder her; Quecksilberchlorid endlich entfärbte sie, ohne dass durch Säurezusatz die blaue Farbe wieder erschienen wäre.

Dr. Vogel bemerkt in der *Linnaea XV.* 59. ff. über denselben Gegenstand Folgendes:

„Bei den Flechten und Tangen hat man eine eigene Abart der Stärke angenommen, die durch Jod nicht blau, sondern grün gefärbt würde. Meyen indessen giebt an, wie er oft das ganze Zellgewebe sich habe schwach bläulich färben sehen. Ob dieser Schriftsteller noch andere Beispiele kannte, ist mir unbekannt; ich habe diess Verhalten nur im Genus *Cetraria (islandica et glauca)* beobachtet. Die durch Jod bewirkte bläue Färbung war hier meist nur schwach, oft an denselben Individuen an einzelnen Stellen nicht, oder doch kaum erkennbar; durch starke Tinctur, besonders die alkoholhaltige, trat meist sogleich braune Färbung ein. Für wahres Amylum möchte ich diese Substanz schon deshalb nicht halten, weil sie sich durch Kochen nicht in Kleister verwandelt, und möchte sie eher dem von Schleiden und mir so genannten *Amyloïd* gleichen, mit dem sie auch in ihrem Vorkommen als Zellenwandlung übereinstimmt. — Amylum, oder vielmehr nach seinem Verhalten in Wasser wohl eher Amyloïd, kommt aber noch an einer andern Stelle bei den Flechten vor, nämlich in der Schlauchschicht.“ Vogel führt als Beispiele an: *Parmelia parietina, tiliacea, olivacea, Sticta pulmonacea* u. v. A. Bei den Pilzen ist es ihm nicht gelungen, auch nur irgend eine Andeutung von Amylum zu entdecken. S. 62 heisst es: „Dass bei vielen Conferven die Kügelchen, welche Träger des Chlorophylls sind, sich häufig als Amylum zeigen, ist durch Mohl und Meyen bekannt. Man findet aber nicht selten Exemplare derselben Species, die nicht auf Jod reagiren, neben anderen mit deutlichem Amylum. Bei *Chara* ist dasselbe beobachtet; auffallend war mir, dass (bei *Chara flexilis*) im October fast alle Körner die intensivste Färbung bei Umwandlung von Jod zeigten. Dass es wahres Amylum sei, lehrte hier, wie in den vorhergehenden Fällen, das Verhalten zum kochenden Wasser, denn die Körper lösten sich sogleich in einen Kleister auf.“

Ausserdem hat nun auch VOGEL Stärkemehl mit Bestimmtheit nachgewiesen im Stengel der *Lycopodiaceen*, in den Brutknospen von *Marchantia* und *Lunularia*, im Zellgewebe des Stammes und der Aeste einiger *Rhizocarpeen*, in den sogenannten Antheren der *Chara*. (*Journ. f. pr. Ch. XXV. p.* 379—383).

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des *Magisterium Bismuthi*. RIEDEL bedient sich seit längerer Zeit folgender Methode: 2 Pfund (medic. Gew.) metall. Wismuths werden unter den hierbei gebräuchlichen Cautelen, und bei Anwendung gelinder Wärme, in reiner Salpetersäure aufgelöst, wozu 7 Pfund von 1,20 spec. Gew. hinreichend sind. Der Auflösung wird etwas warmes reines Wasser zugefügt und hierauf dieselbe filtrirt. Das Filtrat wird in 60 Pfund (med. Gew.) destillirten Wassers gegossen, der entstandene Niederschlag möglichst schnell abfiltrirt, mit reinem Wasser ausgesüsst und an einem warmen, schattigen Orte getrocknet. Gewöhnlich erhielt R. von der angegebenen Menge 27½ bis 28 Unzen schönes, weisses *Magisterium Bismuthi*. Nach der oben angegebenen Berechnung gingen hier ungefähr 6,84 Unzen verloren. Zur Gewinnung derselben versetzte R. die vom Niederschläge abfiltrirte Flüssigkeit, die mit den Aussüsswassern vereinigt worden, so lange mit kohlensaurem Natron, als dadurch noch ein Niederschlag von Wismuthcarbonat entsteht, der, gehörig ausgesüsst und getrocknet, 5 Unzen 6 Drachmen bis 6 Unzen beträgt. Derselbe wird entweder zur nächsten Arbeit aufgehoben oder sogleich für sich in reiner Salpetersäure aufgelöst und auf die oben angegebene Weise das *Magisterium*, dessen Menge 5 Unzen bis 5 Unzen und 2 Drachmen beträgt, daraus bereitet. Das so dargestellte Präparat ist schneeweiss, perlmutterartig, frei von Alkali, besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das nach dem DUFLOS'schen Verfahren dargestellte, und hat überhaupt die Eigenschaften eines untadelhaften Präparats. Arsen konnte nie darin gefunden werden. (*Jahrb. f. prakt. Pharm.* 1842. *S.* 33—35).

Verfälschung des chinesischen Thees, von DOEPP. In Petersburg ist wiederholt eine Verfälschung des Thees mit Blättern von *Epilobium angustifolium* beobachtet worden. Die Blätter kommen unter dem Namen Kaporscher Thee, das Pud zu 8 Rubel nach Petersburg (aus der Gegend von Jamburg). Sie sind in einen, dem schwarzen Thee ganz ähnlichen Zustand durch Behandlung mit siedendem W., Zerschneiden, Rollen und Trocknen übergeführt. Sie sind geruchlos und ihr Aufguss ist dunkelbraun, von fadem, zusammenziehendem Geschmacke, reich an Gerbstoff und Gummi. Er färbt salpeters. Quecksilberoxydul, Zinnchlorür und Bleizucker braun (der chinesische Thee gelb), salpeters. Silber aber wie der chinesische Thee. — Die Verfälschung, etwa 20—35 p. c. betragend, lässt sich theils schon an der dunklen Farbe des Aufgusses, am sichersten aber durch Entfaltung der aufgeweichten Theeblätter erkennen. Man kann nämlich die chinesischen Theeblätter leicht in ihrer natürlichen Form herstellen, die Blätter des Kaporschen Thees verlieren dabei ihren Zusammenhang und die zusammenhängend bleibenden Theile erscheinen durchsichtig punktirt. (*Arch. d. Pharm. XXIX. S.* 237 — 239).

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

4. Juni 1842. № 23.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

H. Rose über die Zersetzung von Schwefelbaryum, Schwefelstrontium und Schwefelcalcium durch Wasser und deren Produkte.

1) Schwefelbaryum. Dieses wurde auf die bekannte Weise aus schwefelsaurer Baryterde vermittelst Reduction durch Kohle bei Weissglühhitze erhalten. Die durch überschüssig zugesetzte Kohle schwarze Masse wurde mit kaltem Wasser übergossen, damit während 24 Stunden gegen den Zutritt der Luft sorgfältig geschützt stehen gelassen, und das Ganze während dieser Zeit stark geschüttelt. Die Menge des angewandten Wassers war lange nicht hinreichend, um das in der schwarzen Masse enthaltene Schwefelbaryum aufzulösen. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit von dem Ungelösten abgegossen, auf dasselbe von Neuem eine gleiche Menge vom kalten Wasser gegossen, und eben so verfahren wie vorher. Nachdem dies neun Mal wiederholt worden war, war aus der schwarzen Masse ziemlich das ausgezogen, was im Wasser auflöslich war. Es wurden auf diese Weise neun Flüssigkeiten erhalten, wovon jede sogleich untersucht wurde.

Die erste Flüssigkeit war von schwach gelblicher Farbe, gab auch, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, eine Trübung von weissem Schwefel. Mit einer neutralen gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul vermischt, entwickelte sich aus ihr sogleich unter Brausen viel Schwefelwasserstoffgas. Sie wurde vollständig auf die Weise oxydirt, dass durch Salzsäure das Schwefelwasserstoffgas aus ihr entwickelt, und dieses in eine Mengung von rauchender Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure geleitet wurde. Vermittelst eines anhaltenden Stromes von atmosphärischer Luft wurde möglichst

viel aufgelöster Schwefelwasserstoff in das Königswasser aus der Flüssigkeit getrieben, und sodann durch letztere so lange ein Strom von Chlorgas geleitet, bis in ihr alles noch befindliche Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure verwandelt worden war. — Die erhaltenen oxydirten Flüssigkeiten wurden zusammengegossen, und die abgesetzte schwefelsaure Baryterde abfiltrirt. In der abfiltrirten Flüssigkeit gab eine Auflösung von Chlorbaryum sogleich einen sehr starken Niederschlag.

Die zweite Flüssigkeit auf dieselbe Weise behandelt, verhielt sich wie die erste.

Die dritte Flüssigkeit zeigte, mit schwefelsaurer Manganoxydulauflösung vermischt, nur einen sehr schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff, gab indessen eine reichliche Entwickelung von diesem Gase durch Vermischung mit Chlorwasserstoffsäure. Nach der Oxydation gab in der von der schwefelsauren Baryterde getrennten Auflösung Chlorbaryumauflösung nur eine sehr schwache Fällung.

Aus der vierten Flüssigkeit wurde zwar durch Chlorwasserstoffsäure reichlich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, aber durch Manganoxydulauflösung kein Geruch von diesem Gase erzeugt. In der oxydirten Auflösung gab, nach Absonderung der schwefelsauren Baryterde, Chlorbaryumauflösung keinen Niederschlag, wohl aber Schwefelsäure.

In der fünften Flüssigkeit zeigte sich durch Manganoxydulauflösung kein Geruch nach Schwefelwasserstoff, wohl aber wurde dadurch noch eine fleischrothe Fällung von Schwefelmangan bewirkt, obgleich Säuren nur eine schwache Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas veranlassten. In der oxydirten Auflösung wurde, nach Absonderung der schwefelsauren Baryterde, ein sehr starker Niederschlag durch Schwefelsäure erzeugt.

Die sechste Flüssigkeit zeigte fast keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff durch Uebersättigung mit Säuren. Schwefelsäure brachte aber in ihr einen sehr starken Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde hervor. In der oxydirten Flüssigkeit erzeugte, nach Absonderung der schwefelsauren Baryterde, Schwefelsäure eine sehr starke Fällung.

Die siebente Flüssigkeit zeigte keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff durch Uebersättigung mit Säuren: indessen gab eine neutrale Eisenoxydulauflösung mit ihr eine schwärzliche Farbe, obgleich die Auflösung des schwefelsauren Manganoxyduls keine deutlich fleischrothe, sondern nur eine weisse Fällung hervorbrachte, die an der Luft braun wurde. Durch Oxydation wurde in ihr nur eine sehr geringe Menge von schwefelsaurer Baryterde erzeugt, aber in der davon abfiltrirten Flüssigkeit gab Schwefelsäure einen sehr starken Niederschlag.

Die achte Flüssigkeit gab keine schwärzliche Färbung mit Eisenoxydul-

auflösung; mit Manganoxydulauflösung nur einen weissen, an der Luft braun werdenden Niederschlag. Durch Oxydation wurde in ihr keine schwefelsaure Baryterde, aber vermittelst Schwefelsäure in ihr eine bedeutende Fällung erzeugt.

Die neunte Flüssigkeit verhielt sich eben so.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass das Schwefelbaryum bei seiner Behandlung mit Wasser sich nicht unzersetzt darin auflöst. Wird es nach und nach mit Wasser behandelt, so löst dies zuerst eine Verbindung von Schwefelbaryum mit Schwefelwasserstoff auf, dann ziemlich reines Schwefelbaryum, darauf Schwefelbaryum und Baryterde, und endlich reine Baryterde

Die ersten beiden erhaltenen Flüssigkeiten enthielten, wie aus dem Verhalten gegen Reagentien hervorgeht, Baryumsulphhydrür (Baryumsulphhydrat), die dritte Flüssigkeit Schwefelbaryum mit einer sehr geringen Menge von Baryumsulphhydrür, die vierte Schwefelbaryum mit etwas Baryterde, die fünfte wenig Schwefelbaryum mit viel Baryterde, und die folgenden nur Baryterde mit Spuren von Schwefelbaryum, die noch in der sechsten und siebenten Flüssigkeit entdeckt werden konnten.

Wenn man grössere Mengen von Schwefelbaryum mit Wasser auskocht, so erhält man dieselben Produkte. Die Krystalle, welche sich aus den erkalteten Flüssigkeiten absetzen, sind theils Baryterdehydrat, theils unter gewissen Umständen Schwefelbaryum, theils chemische Verbindungen von Baryterdehydrat mit Schwefelbaryum. Aufgelöst bleibt das Baryumsulphhydrür.

Werden die Krystalle, welche sich aus den erkalteten Flüssigkeiten absetzen, noch einmal oder einige Mal in kochendem Wasser aufgelöst, so sind die durchs Erkalten wieder erzeugten Krystalle reines Baryterdehydrat. Nach schnellem und vollkommenem Pressen zwischen Löschpapier enthalten sie 46,66 BaO und 53,34 aq. Dies stimmt nahe zusammen mit der Zusammensetzung, welche Berzelius in seinen Tabellen vom Baryterdehydrat angiebt, nach welchen in demselben 10 At. Wasser mit einem der Baryterde verbunden sind.

Wenn Schwefelbaryum, durch Glühen der schwefelsauren Baryterde mit Kohle erzeugt, mit einer nicht zu grossen Menge Wasser ausgekocht wird, so setzen sich aus der erkalteten filtrirten Flüssigkeit, wenn sie sehr lange beim Ausschluss der Luft aufbewahrt wird, später als das Baryterdehydrat Krystalle ab, die aus Baryterdehydrat mit Schwefelbaryum bestehen. Es ist bisweilen schwer zu entscheiden, ob man eine Mengung von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat erhalten hat, oder eine chemische Verbindung beider. Dies ist besonders der Fall, wenn die Auflösung des Schwefelbaryums nicht sehr lange aufbewahrt worden ist. Denn dann bilden die Krystalle, wenn man sie aus der Flüssigkeit genommen, und durch schnelles Pressen zwischen

Löschpapier von aller Mutterlauge befreit hat, nur ein grobes krystallinisches Pulver von weisser Farbe.

Der Verf. hat eine Flüssigkeit, welche durchs Auskochen von Schwefelbaryum mit nicht zu vielem Wasser erhalten war, gegen den Zutritt der Luft geschützt, mehrere Jahre an einem kühlen Orte aufbewahrt. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle waren schuppig, aber mehrere Monate später bildeten sich über diesen sehr grosse Krystalle, wohl von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll Länge. Sie waren von rein weisser Farbe, wurden aber beim Zutritt der Luft gelblich. Die Krystalle hatten ein tafelartiges Ansehen und erschienen wie Hexagondodekaëder mit stark abgestumpften Endecken. Sie bestanden aus:

Schwefelbaryum	44,14	3	43,60
Baryterde	12,64	1	13,14
Wasser	43,22	28	43,26
	100,000		100,00

Nimmt man im Baryterdehydrat 10 Atome Wasser an, so verbindet sich das Schwefelbaryum mit 6 Atomen Wasser. In der That verbindet sich auch das Schwefelbaryum, wenn es im isolirten Zustand dargestellt wird, gewöhnlich mit 6 Atomen Wasser.

Auch die zuerst gebildeten schuppenförmigen Krystalle, von welchen nach dem Trocknen vermittelst Löschpapier nicht mit Bestimmtheit behauptet werden konnte, dass sie keine Mengung seien, wurden untersucht.

Sie enthielten:

Schwefelbaryum	22,79	3	23,47
Baryterde	26,36	4	28,30
Wasser	50,85	58	48,23
	100,00		100,00

Wurden diese Krystalle in heissem Wasser aufgelöst, so krystallisirte aus der erkalteten Auflösung reines Baryterdehydrat.

Es wurde noch eine dritte Analyse einer Verbindung von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat angestellt, die zwar auch, nach dem Pressen zwischen Löschpapier, nur ein weisses krystallinisches Pulver darstellte, dessen Zusammensetzung indessen bemerkenswerth sich zeigte. Die Verbindung wurde erhalten, indem eine Auflösung von Schwefelbaryum in einer Retorte erst mehrere Stunden hindurch gekocht wurde, während man das abdestillirte Wasser, mit welchem sich Schwefelwasserstoffgas entwickelte, sorgfältig durch neues kochendes Wasser ersetzte und darauf durch Abdampfen concentrirte, wobei sie durchs Erkalten anschoss. Sie bestand aus:

Schwefelbaryum	25,04	1	24,81
Baryterde	21,96	1	22,44
Wasser	53,00	20	52,75
	100,00		100,00

Das Schwefelbaryum erhielt man freilich nie völlig rein von Baryterdehydrat, wenn man das durch Glühen des Gemenges von schwefelsaurer Baryterde mit Kohle erhaltene Schwefelbaryum mit kochendem Wasser behandelte, aus der Auflösung möglichst alles Baryterdehydrat und die krystallinischen Verbindungen desselben mit Schwefelbaryum ausschied, wozu ein Concentriren der Auflösung in einer Retorte nöthig war, aus der Flüssigkeit, die von den ausgeschiedenen krystallinischen Substanzen abgesondert worden war. Dieselbe enthielt neben Sulphhydrür Schwefelbaryum, welches letztere erhalten wurde, wenn man die Flüssigkeit noch ferner in einer Retorte abdampfte. Beim Erkalten schied sich Schwefelbaryum aus, und das Sulphhydrür blieb aufgelöst. Während des Abdampfens entwickelt sich mit den Wasserdämpfen Schwefelwasserstoffgas.

Das erhaltene Schwefelbaryum ist, wenn es vollständig zwischen Löschpapier getrocknet worden ist, ein krystallinisches Pulver von vollständig weisser Farbe. Es wird nicht nur gelblich durchs Liegen an der Luft, sondern auch selbst, wenn es beim Ausschluss derselben aufbewahrt wird.

Die Auflösung des Schwefelbaryums in Wasser bleibt geruchlos, wenn sie mit neutraler schwefelsaurer Manganoxydulauflösnng versetzt wird. Wird indessen das Schwefelbaryum vollständig oxydirt, so giebt die von der schwefelsauren Baryterde abgesonderte Flüssigkeit eine Fällung mit Schwefelsäure, ein Beweis, dass das erhaltene Schwefelbaryum nie rein von Baryterdehydrat ist. Bisweilen war indessen die Fällung so unbedeutend, dass man deutlich aus der geringen Menge derselben schliessen konnte, dass das Baryterdehydrat als eine Verbindung von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat nur gemengt, nicht chemisch mit dem Schwefelbaryum verbunden gewesen ist. Drei verschiedene Analysen gaben folgende Resultate:

Schwefelbaryum	51,99	53,72	56,99
Baryterde	7,02	4,46	0,92
Wasser	40,99	41,82	42,09
	100,00	100,00	100,00

Das Schwefelbaryum entwickelt, wie schon oben bemerkt, keinen Schwefelwasserstoff, wenn es mit der Auflösung eines Manganoxydulsalzes vermischt wird. Dies ist indessen nur der Fall, wenn man eine Quantität davon gleich mit so vielem Wasser behandelt, dass sie davon vollständig aufgelöst wird. Behandelt man indessen eine grössere Menge von Schwefelbaryum, und selbst

solches, das noch Baryterdehydrat enthalten kann, nach und nach mit bei weitem weniger Wasser, als zur vollständigen Auflösung erforderlich ist, so verhält es sich ganz so wie das Schwefelbaryum, welches unmittelbar aus schwefelsaurer Baryterde vermittelst Kohle erhalten worden ist.

Die Flüssigkeiten, aus denen sich das Schwefelbaryum durch Krystallisation abgeschieden hat, entwickeln einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff, wenn sie mit neutralen Manganoxydulsalzen vermischt werden. Ist die Flüssigkeit nur einigermaassen concentrirt, so entweicht dabei der Schwefelwasserstoff gasförmig unter starkem Brausen. Sie enthalten daher das Sulphhydrür des Schwefelbaryums.

Sie sind mehr oder weniger gelblich gefärbt. Dies rührt von einer höheren Schweflungsstufe des Baryums her, die entsteht, wenn auch nur die geringste Menge von atmosphärischer Luft mit der Auflösung des Sulphhydrürs in Berührung kommt.

Concentrirt man die Auflösung des Baryumsulphhydrürs durch Abdampfen in einer Retorte, so entweicht mit den Wasserdämpfen Schwefelwasserstoffgas. Endlich erstarrt bei gehöriger Concentration die Flüssigkeit durchs Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die mit Manganoxydulauflösung behandelt, eine äusserst starke gasförmige Entwickelung von Schwefelwasserstoff veranlasst.

Die höheren Schweflungsstufen des Baryums verbinden sich nicht mit Schwefelwasserstoff; und in dem Maasse, dass das Sulphhydrür Schwefel aufnimmt, verliert es Schwefelwasserstoff. Wird die Auflösung des Baryumsulphhydrürs mit gepulvertem Schwefel gekocht, so entwickelt sich der Schwefelwasserstoff gasförmig unter starkem Brausen. Sie hat dann die Eigenschaft, mit neutraler Manganoxydulauflösung versetzt, Schwefelwasserstoffgas zu entwickeln, vollständig verloren.

Das Schwefelwasserstoffgas, welches aus der Auflösung des Sulphhydrürs vermittelst Kochen mit gepulvertem Schwefel entwickelt wird, zeigt einen besonderen unangenehmen Geruch, zumal das, welches gegen das Ende entweicht. Wahrscheinlich enthält es eine höhere Schweflungsstufe des Wasserstoffs aufgelöst.

Wird die Auflösung des Baryumsulphhydrürs mit Jod nach und nach versetzt, so entwickelt sich beim Zusatz von wenig Jod Schwefelwasserstoffgas unter Absatz von Schwefel; so wie indessen mehr Jod hinzugefügt wird, zersetzt dasselbe den Schwefelwasserstoff, nnd die Auflösung wird durch freie Jodwasserstoffsäure sehr sauer. — Versetzt man hingegen das Gemenge von Schwefelbaryum mit Kohle, welches man durch Zersetzung der schwefelsauren Baryterde erhalten hat, mit Wasser und dann mit Jod, so erhält man, unter Absatz von Schwefel, eine neutrale Auflösung von Jodbaryum.

Das Schwefelbaryum zerfällt also, wie aus den angeführten Thatsachen folgt, durch Behandlung mit Wasser, indem es die Bestandtheile desselben aufnimmt, in Schwefelwasserstoff und in Baryterde. Die Neigung indessen des Schwefelwasserstoffs, mit Schwefelbaryum ein Schwefelsalz zu bilden, bewirkt, dass sich Baryterde als Hydrat abscheidet und jenes Schwefelsalz aufgelöst bleibt, da der Unterschied in der Auflöslichkeit beider in Wasser gross ist. Das Baryterdehydrat scheidet sich theils rein ab, theils verbindet es sich mit Schwefelbaryum zu eigenthümlichen Verbindungen, die löslicher sind als das reine Baryterdehydrat, in welchen Doppelverbindungen indessen die Bestandtheile mit so wenig Verwandtschaft verbunden sind, dass durch Umkrystallisation das schwerlösliche Baryterdehydrat sich rein ausscheidet, während das Schwefelbaryum von Neuem durch Wasser auf die erwähnte Weise zersetzt wird. — Durch einmaliges Kochen mit Wasser scheint das Schwefelbaryum gewöhnlich in Sulphhydrür und in Verbindungen von Schwefelbaryum mit Baryterdehydrat zu zerfallen, welche letztere durch nochmalige Behandlung mit Wasser Baryterdehydrat-Krystalle geben, während das Schwefelbaryum zerlegt wird.

So wie einerseits das Baryterdehydrat sich mit Schwefelbaryum verbindet, nimmt auch das Baryumsulphhydrür Schwefelbaryum auf. Wenn aber die Auflösung dieser Verbindung abgedampft wird, so wird Schwefelbaryum frei, theils indem Schwefelwasserstoff mit den Wasserdämpfen gasförmig entweicht, theils indem durch Concentrirung und Erkaltung der Auflösung das Schwefelbaryum sich vom Sulphhydrür trennt, sich krystallinisch ausscheidet, und durch eine zu geringe Menge Wasser und durch die Gegenwart der Auflösung des Sulphhydrürs der Zersetzung entgeht, die es bei Abwesenheit desselben durch mehr Wasser erleiden würde.

2) Schwefelstrontium wird vom Wasser auf eine noch auffallendere Weise als Schwefelbaryum zersetzt. Die grössere Schwerlöslichkeit des Strontianerdehydrats als die des Baryterdehydrats ist die Ursache, dass ersteres sich aus den durchs Auskochen des Schwefelstrontiums mit Wasser erhaltenen Flüssigkeiten reiner absetzt.

Es wurde zu den Versuchen Schwefelstrontium angewandt, welches durch Behandlung von schwefelsaurer Strontianerde mit einem Ueberschuss von Kohle in der Weissglühhitze erhalten worden war. Die durch Kohle schwarz gefärbte Masse mit Wasser ausgekocht, setzte beim Erkalten eine bedeutende Menge von Strontianerdehydrat ab, welches, nachdem es durch Pressen zwischen Löschpapier von der Mutterlauge so viel wie möglich gereinigt worden war, vollkommen weiss erschien, und bei der Auflösung in Säuren einen höchst unbedeutenden Geruch von Schwefelwasserstoff entwikkelte. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit entwickelte, mit einer

Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul versetzt, unter Brausen Schwefelwasserstoffgas. Als das Auskochen der kohligen Masse fortgesetzt wurde, so zeigten die erhaltenen filtrirten Flüssigkeiten endlich fast gar keinen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas durch Säuren, und sie enthielten fast reine Strontianerde aufgelöst.

Wurden die vom Strontianerdehydrat getrennten Flüssigkeiten in einer Retorte abgedampft, so entwich mit den Wasserdämpfen mehr Schwefelwasserstoffgas als bei den Auflösungen des Baryumsulphhydrürs. Beim Erkalten setzte sich aber aus den concentrirten Flüssigkeiten wiederum nur reines Strontianerdehydrat ab, während Strontiumsulphhydrür aufgelöst blieb; es musste die Concentration bis zu einem ziemlich geringen Volumen fortgesetzt werden, um die Krystalle des erhaltenen Hydrats mit etwas Schwefelstrontium oder vielmehr von Sulphhydrür gemengt zu erhalten.

Es glückte nicht, aus den Auflösungen weder Schwefelstrontium noch Verbindungen desselben mit Strontianerde darzustellen.

Das Strontianerdehydrat bestand aus:

Strontianerde	38,05	38,41	1	36,53
Wasser	61,95	61,59	10	63,47
	100,00	100,00		100,00

Der Unterschied der gefundenen Resultate und der berechneten liegt wohl darin, dass in dem untersuchten Hydrate eine kleine Menge von Schwefelstrontium enthalten war, oder vielmehr wahrscheinlicher von Strontiumsulphhydrür, aus dessen Auflösung die Mutterlauge bestand, aus welcher das Hydrat herauskrystallisirt war.

Wurden diese Mutterlaugen immer mehr durch Abdampfen concentrirt, wobei Sshwefelwasserstoffgas sich in um so reichlicher Menge entwickelte, als das Volumen der Auflösung geringer wurde, so wurden sie durch Bildung einer höheren Schweflungsstufe gelber, und es krystallisirte endlich aus der sehr eingedampften Flüssigkeit Strontiumsulphhydrür.

Nach diesen Versuchen zerlegt sich also das Schwefelstrontium durch Behandlung mit Wasser vollständig in Strontiumsulphhydrür und in Strontianerdehydrat. Es wäre indessen wohl möglich, dass eine Flüssigkeit, die durchs Behandeln von Schwefelstrontium mit Wasser erhalten worden ist, und in einem hinlänglich concentrirten Zustand längere Zeit gegen den Zutritt der Luft geschützt aufbewahrt wird, Krystalle von einer Verbindung von Schwefelstrontium und Strontianerdehydrat absetzen würde.

3) Schwefelcalcium. Es wurde zu den Versuchen Schwefelcalcium angewandt, das durch Behandlung der schwefelsauren Kalkerde mit einem Ueberschuss von Kohle in der Weissglühhitze erhalten worden war.

Wurde die erhaltene Masse mit kaltem oder mit kochendem Wasser behandelt, so wurden Flüssigkeiten erhalten, die einen starken Geruch von Schwefelwasserstoff durch Zusatz einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul entwickelten. Wenn die Masse darauf so lange mit Wasser gekocht wurde, als noch in den Auflösungen auf diese Weise Sulphhydrür entdeckt werden konnte, wozu bedeutende Mengen von Wasser erforderlich waren, so löste ferner Wasser aus derselben fast nur Kalkerde auf. Der Rückstand bestand meistentheils aus Kalkerdehydrat.

Aus keiner der erhaltenen Flüssigkeiten setzte sich durchs Erkalten ein krystallinischer Absatz ab. Die grosse Schwerlöslichkeit des Kalkerdehydrats im Wasser bewirkt, dass das Schwefelcalcium durch dasselbe fast ganz in Sulphhydrür, das sich auflöst, und in Kalkerdehydrat, das meistentheils unaufgelöst zurückbleibt, zerfällt. Dies enthält indessen immer noch Schwefelcalcium.

Werden die Auflösungen des Sulfhydrürs in einer Retorte durch Abdampfen concentrirt, so entweicht mit den Wasserdämpfen eine sehr grosse Menge von Schwefelwasserstoffgas; weit mehr als dies unter ähnlichen Umständen bei den Auflösungen des Baryum- und des Strontiumsulphhydrürs der Fall ist. Diese Entwickelung ist um so reichhaltiger, je geringer das Volum der Flüssigkeit wird. Aus den erkalteten concentrirten Flüssigkeiten setzten sich kleine Krystalle von schwefelsaurer Kalkerde, die in dem angewandten Schwefelcalcium wohl schon enthalten, und der Zersetzung durch Kohle entgangen waren, und von Kalkerdehydrat, das etwas Schwefelcalcium enthielt, ab. Werden die Flüssigkeiten noch mehr eingeengt, so werden sie gelber, es schlägt sich aus ihnen oft ein weisses Pulver nieder, das schwefligsaure Kalkerde ist, und durch Kochen aus der in der Flüssigkeit sich gebildeten unterschwefligsauren Kalkerde sich erzeugt hat. In den sehr concentrirten Flüssigkeiten bilden sich endlich durchs Erkalten lange spiessartige Krystalle von goldgelber Farbe, deren Menge indessen nur gering ist, obgleich das Volumen derselben bedeutend erscheint, so lange sie noch nicht von der Flüssigkeit getrennt sind, aus welcher sie sich abgeschieden haben.

Dieselben Krystalle erscheinen beim ferneren Abdampfen, wobei endlich die Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases so bedeutend wird, dass die Flüssigkeit beim Concentriren in der Retorte bedeutend schäumt. Wenn endlich das Abdampfen so weit fortgesetzt wird, dass die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, so besteht diese wesentlich aus denselben goldgelben Krystallen, wie die, welche sich schon durchs Erkalten der sehr eingeengten Auflösungen abgesetzt haben. Sie enthalten nur etwas Mutterlauge eingeschlossen, in welcher Spuren von Sulphhydrür aufgelöst sind.

Diese Krystalle entwickeln keinen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas, wenn sie mit neutraler Manganoxydulauflösung behandelt werden, wohl aber wenn man sie mit Säuren übergiesst. Werden sie in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so ist die Auflösung stark milchicht von ausgeschiedenem Schwefel; in der filtrirten Auflösung bringt Chlorbaryum keinen Niederschlag hervor. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, zeigen die Krystalle nur einen Geruch nach Schwefelwasserstoff, nicht nach schwefliger Säure. Mit sehr vielem Wasser nach und nach behandelt, hinterlassen sie einen weissen Rückstand, der Kalkerde ist. Erhitzt geben sie Wasser und Schwefel; es bleibt ein weisser Rückstand, der, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, Schwefelwasserstoffgas entwickelt, während die Auflösung milchicht durch ausgeschiedenen Schwefel wird: in der abfiltrirten Flüssigkeit bringt Chlorbaryum einen Niederschlag hervor.

Es wurden mehrere Analysen dieses merkwürdigen Salzes angestellt, deren Resultate folgende sind:

Ca	28,19	28,33	27,74	27,75
S	18,04	18,15	18,86	20,29

Die Formel $\dot{C}aS_5 + 5\ CaO + 20$ aq. giebt durch Rechnung:

Ca	6	29,03
S	5	19,01
O	5	9,45
Aq	20	42,51
		100,00

Diese Verbindung hat sich erzeugt, indem durchs Kochen der Auflösungen Schwefelwasserstoff gasförmig entwichen ist, wodurch das Calciumsulphhydrür in Schwefelcalcium verwandelt wurde. Durchs Kochen ist ferner aus der unterschwefligsauren Kalkerde, die sich nach und nach in den vielen Auflösungen erzeugt hat, schwefelsaure Kalkerde gebildet worden, die sich vor Erzeugung des untersuchten Salzes abgesetzt hat, während der Schwefel sich mit dem Schwefelcalcium zu einem höheren Schwefelcalcium verbunden hat, das mit der aufgelösten Kalkerde die untersuchten Krystalle bildete. Es folgt hieraus, dass das Calciumsulphhydrür nur in Auflösungen, nicht in fester Form existiren kann, — eine Thatsache, die schon Berzelius bemerkt hat. *(Poggend. Annal. LV. S.* **415—437.***)*

O. L. Erdmann über Stearinsäure und Margarinsäure und ihr Verhalten zu wasserfreier Phosphorsäure.

Der Verf. hat zunächst beide Säuren mit Benutzung des neuen Koh-

lenstoffatomgewichts = 75,0 wiederholt analysirt, und zwar im Sauerstoffstrome mit der steten Vorsicht, das Sauerstoffgas durch einen Strom atmosphär. Luft wieder zu verdrängen.

Die Stearins. war theils aus Hammeltalg selbst bereitet, theils von Liebig und von Redtenbacher selbst dargestellt. Man erhielt im Mittel 76,5 C und 12,8 H; was mit Redtenbacher's Formel genau stimmt, so dass ein kleiner Verlust an C in den frühern Analysen den Fehler des Atomgewichts compensirt hat.

Das Margarinsäurehydrat, aus der Stearinsäure der Ploss'schen Fabrik durch Salpeters. u. s. w. dargestellt gab im Mittel von vier Analysen 75,41 C. und 12,57 H, was abermals auf Varrentrapp's Formel führt. Drei Analysen gaben jedoch etwas zu wenig Wasserstoff. Es konnte daher die Margarins. wohl auch = C_{68} H_{134} O_8 sein, was 12,412 H fordert. Dann gehört sie aber nicht mehr demselben Radikal an, wie die Stearinsäure, und da dann die Hälfte obiger Formel eine ungleiche Anzahl Wasserstoffatome giebt, könnte man die Margarins. nicht mehr als einbasische Säure betrachten. Um über die Frage, ob die Margarinsäure in der That ein- oder zweibasisch sei, auch für die Stearins. in dieser Hinsicht einen positiven Beweis zu haben, untersuchte E. das Verhalten beider Säurehydrate zu wasserfreier Phosphorsäure.

Krystall. Stearinsäure wurde mit dem doppelten oder dreifachen Gewichte wasserfreier Phosphorsäure (nach Marchand's Methode bereitet) im Wasserbade zusammengeschmolzen, wobei eine starke Erhitzung stattfand, und das Produkt sodann mit Wasser ausgekocht. In dem Maasse, als die Phosphorsäure sich auflöst, scheiden sich gelbliche (bei zu lange fortgesetzter Einwirkung der Phosphorsäure sogar braun gefärbte) fast gallertartige Klumpen aus, welche auf dem siedenden Wasser schwimmen, aber durchaus nicht zusammenschmelzen, während sie nach dem Auswaschen und Trocknen, wobei sie zu einer bröcklichen Masse erhärten, weit unter 100° schmelzen.

Das durch Auskochen mit Wasser erhaltene Produkt der Einwirkung der Phosphorsäure ist noch mit unveränderter Stearinsäure gemengt, von der es sehr leicht durch Kochen mit Alkohol getrennt werden kann, in welchem es fast unlöslich ist. Es schmilzt dabei am Boden des Kolbens zu einer dicken, mehr oder weniger gelblich oder bräunlich gefärbten Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer überaus spröden und leicht zerbrechlichen, kaum krystallinischen Masse erstarrt, welche auf dem Wasser schwimmt und zwischen 54—60° schmilzt. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu ermitteln, da die Substanz allmählig erweicht und bei Erhöhung der Temperatur immer flüssiger wird. In Aether ist sie sehr leicht löslich. Diese Substanz ist keine Säure mehr; Kalilösung wirkt selbst beim Sieden nicht merklich

darauf ein und kann daher, eben so wie Alkohol, zur Trennung derselben von anhängender Stearinsäure dienen.

Es wurden die Produkte von drei verschiedenen Bereitungen analysirt und dabei so weit übereinstimmende Resultate erhalten, dass man über den Vorgang bei der Einwirkung der Phosphorsäure auf die Stearinsäure nicht in Zweifel sein kann.

C	80,23	81,03	80,07	68	80,85
H	13,01	12,88	12,88	130	12,85
O				4	7,30
					100,00

Es sind demnach dem Stearinsäurehydrate ausser den 2 At. Hydratwasser noch die Elemente von 1 At. Wasser, im Ganzen 3 At., durch die Phosphorsäure entzogen worden.

Margarinsäurehydrat, auf gleiche Weise wie Stearinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, zeigte ein ganz ähnliches Verhalten. Nur ist das erhaltene Produkt etwas schwerflüssiger, indem es erst zwischen 60 und 65° völlig flüssig wird. Die Löslichkeitsverhältnisse stimmen durchaus mit den bei dem vorhergehenden Produkte bemerkten überein. Es war nicht möglich, den Körper so wenig gefärbt als das Produkt der Stearinsäure zu erhalten.

C	80,41	80,26	80,27	68	80,31
H	12,61	12,82	12,69	130	12,70
O				5	6,99
					100,00

Der gefundene Kohlenstoffüberschuss kann nicht befremden, da die Substanz, wie erwähnt, ziemlich braun gefärbt war. Die Formel C_{34} H_{64} O_2 oder C_{68} H_{128} O_4, zu welcher man gelangen müsste, wenn dem einfachen Atome der Margarinsäure 2 At. Wasser entzogen worden wären, verlangt 80,9 Kohlenstoff und 12,5 Wasserstoff. Die Formel C_{68} H_{126} O_4 würde sogar 81,1 Kohlenstoff fordern. Da nun einerseits eine unvollkommene Verbrennung, wodurch der Kohlenstoffgehalt zu klein erschienen wäre, gewiss nicht stattgefunden hat, und andrerseits bei der braunen Färbung des untersuchten Produktes ein Ueberschuss von Kohlenstoff zu erwarten war, so scheint es, dass das Hydrat der Margarinsäure bei Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure in demselben Verhältnisse Hydratwasser und Wasserelemente aus seinen Bestandtheilen abgegeben hat wie das der Stearinsäure. Hiernach würde man die Margarinsäure ebenfalls als eine zweibasische Säure zu betrachten und das Atomgewicht derselben zu verdoppeln haben.

Bei Behandlung der mit Phosphorsäure geschmolzenen Stearinsäure mit

gewöhnlicher Salpetersäure in der Wärme findet eine lebhafte Einwirkung und Entwickelung rother Dämpfe statt. Das Produkt der Reaction erstarrt nach dem Erkalten zu einer spröden wachsartigen Masse. Es besteht aus

C	78,3	77,50
H	12,2	12,22
O	9,5	10,28
	100,0	100,00

Die durch Phosphorsäure veränderte Margarinsäure giebt mit Salpetersäure eine weit weniger heftige Reaction und bedarf einer weit längern Einwirkung oder stärkerer Salpetersäure, um auf ähnliche Weise wie das Produkt aus Stearinsäure umgewandelt zu werden. Dieses Produkt besteht aus:

C	77,16	77,33
H	12,20	12,25
O	10,64	10,42
	100,00	100,00

Die Produkte aus der mit Phosphorsäure und dann mit Salpetersäure behandelten Stearinsäure und der auf gleiche Weise behandelten Margarinsäure scheinen hiernach identisch zu sein. Indessen ist zu bemerken, dass die Resultate dieser Einwirkung der Salpetersäure auf die mit Phosphorsäure geschmolzenen Fettsäuren je nach der Stärke der Salpetersäure wechseln. Als man mit Phosphorsäure geschmolzene Stearinsäure und auf gleiche Weise behandelte Margarinsäure mit höchst concentrirter Salpetersäure behandelte, wandelten sich beide unter heftiger Entwickelung rother Dämpfe in wachsartige Massen um, die nach dem Erkalten immer weich blieben und von den untersuchten, sehr spröden Produkten offenbar verschieden waren. (*Journ. f. prakt. Chem. XXV. p.* 497—504.)

Verhalten des weinsauren Silberoxyds gegen wasserfreies Ammoniak und gegen Chlor, von O. L. Erdmann.

Weins. Silberoxyd, bei 100° getrocknet, wurde in eine mit Vorlage und Entwickelungsrohr versehene tubulirte Retorte gebracht, durch den Tubulus mittelst Aetzkali getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet und die Retorte allmählig im Wasserbade erwärmt. Als die Temperatur des Bades auf 70° gestiegen war, trat plötzlich eine heftige Einwirkung ein, das Silbersalz bräunte und schwärzte sich unter Entwickelung dichter weisser Dämpfe, die sich in der Vorlage und dem in Wasser geführten Gasleitungsrohre zu einem weissen krystallisirenden Körper und Wasser verdichteten. Die subli-

mirte weisse Substanz wurde leicht als reines kohlensaures Ammoniak erkannt. Der in der Retorte gebliebene Rückstand erschien schwarz, zum Theil metallisch glänzend, Alkohol zog daraus nur Spuren eines Salzes, das sich als weinsaures Ammoniak auswies, Wasser löste weinsaures Ammoniak in reichlicher Menge auf. Silber fand sich in der Flüssigkeit nicht aufgelöst. Obwohl die Reactionen des gelösten Salzes kaum einen Zweifel über seine wahre Natur übrig liessen, so wurde doch die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und das erhaltene unlösliche Silbersalz analysirt.

Es enthielt 63,76 Ag O, 13,13 C, 1,09 H, war also weins. Silberoxyd.

Der nach dem Ausziehen des weinsauren Ammoniaks verbliebene schwarze Rückstand wurde gleichfalls untersucht.

Er verlor beim Glühen an der Luft 10,7 p. c. und hinterliess glänzend weisses metallisches Silber, das sich in Salpetersäure ohne Rückstand auflöste. Er enthielt 7,5 p. c. C, und nur Spuren von H.

Die schwarze Masse bestand also aus Kohlenstoffsilber, C_2 Ag, welches 9,9 p. c. Kohlenstoff enthält, wahrscheinlich mit etwas Silberoxyd gemengt.

Es wird also unter dem Einflusse des Ammoniaks, das sich mit der Weinsäure nur unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser verbinden kann, ein Theil der Weinsäure unvollständig auf Kosten des Sauerstoffes im Silberoxyde zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, von welchem letztern der Ueberschuss mit dem kohlensauren Ammoniak in die Vorlage übergeht.

Leitet man über trocknes weinsaures Silberoxyd trocknes Chlor, so entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur eine heftige Einwirkung unter so beträchtlicher Hitzeentwickelung, dass die entstehenden Produkte sogleich secundäre Zersetzungen erleiden und brenzliche Produkte liefern.

Vertheilt man dagegen das weinsaure Silberoxyd im Wasser und leitet einen Strom von gewaschenem Chlor in die Flüssigkeit, so erfolgt eine starke Entwickelung von Kohlensäure und es wird Chlorsilber abgeschieden. Nach beendigter Einwirkung findet man in der Flüssigkeit unveränderte Weinsäure. Mittelst des daraus dargestellten sauren Kalisalzes wurde das Silbersalz bereitet und analysirt.

Es enthielt 68,8 Ag O, 13,19 C und 1,25 H.

Diese Zusammensetzung stimmt vollkommen mit der der Weinsäure überein. Es ist also der aus dem Silberoxyde durch das Chlor abgeschiedene Sauerstoff sogleich mit einem Theile der Elemente der Weinsäure zu Kohlensäure und Wasser zusammengetreten. *(Journ. f. prakt. Ch. XXV. p. 504—506).*

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des Urans. Das alte Uran oder Uransuboxyd (nach andern Uranoxydul) wird nach WOEHLER am leichtesten erhalten, wenn man das gelbe, ammoniakhaltige Uranoxyd in Salzs. auflöst, die Lösung mit einem Ueberschusse von Salmiak und mit Kochsalz versetzt, zur Trockne verdampft und die Masse in einem bedeckten Tiegel bis zu Verflüchtigung des Salmiaks, zuletzt bis zum Schmelzen des Kochsalzes (dessen Decke die Oxydation verhütet) erhitzt, die Masse aber dann mit W. auslaugt. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XLI. p. 345).*

Vanadin im Uranpecherz hat WOEHLER nachgewiesen. Man schmilzt das gepulverte Erz mit ungefähr gleichviel Salpeter und kohlens. Natron, laugt die Masse mit Wasser aus, sättigt die filtrirte Lösung mit Salpeters., fällt sie dann mit Chlorbaryum oder essigs. Blei, kocht den N. mit verd. Schwefels., filtrirt das schwefels. Salz ab, neutralisirt das Filtrat mit Ammoniak und stellt ein grosses Stück Salmiak hinein. In dem Maasse, als sich letzteres auflöst, schlägt sich vanadins. Ammoniak nieder, das man mit Salmiaklösung abwäscht. Beim Erhitzen an der Luft hinterlässt es Vanadinsäure. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XLI. p. 345).*

Antimonoxyd in arseniger Säure hat WIGGERS zuweilen gefunden, besonders in der glasigen arsenigen Säure von Andreasberg. Bei der Sublimation geht es fast ganz in das Sublimat. In Salzs. löst sich eine solche Säure ganz auf, die Lösung wird durch Wasser weiss, durch HS erst roth, dann gelb gefällt. Salpeters. wirkt unter Zurücklassung von arseniksäurehaltigem Antimonoxyd auflösend. *(Ann. d. Ch. u. Ph. XLI. p. 348.)*

Reine Salzsäure erhält man nach GREGORY sehr leicht, wenn man 1 At. Chlornatrium mit 2 At. Schwefels. von 1,6 sp. Gew. in einem Kolben destillirt, der nur mit einem zweimal gebogenen Rohre und einer Vorlagflasche versehen ist. Es geht nie Schwefels. in die Vorlage, bei einiger Vorsicht ist weder Uebersteigen noch Zurücksteigen zu fürchten. *(Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI. p. 375).*

Kalmusöl besteht nach SCHNEDERMANN aus zwei Oelen, die sich durch blosse sanctionirte Destillation nicht scharf trennen lassen. Das flüchtigere ist wahrscheinlich im reinsten Zustande sauerstofffrei $= C_5\ H_8$. Das fixere destillirt mit W. noch z. Th. über; es riecht wie Kalmus und kocht bei 195°. Was mit W. nicht mehr übergeht, ist ein braunes, harzhaltiges, bei 260° kochendes Oel von 260° Siedepunkt. Das bei 195° kochende Oel enthielt 80,82 C, 10,89 H, das bei 260° siedende 79,53 C, 10,28 H. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XLI. p. 374).*

Die Flüssigkeit der *Ranula* ist von L. GMELIN wiederholt analysirt werde. Er fand diesmal 97,34 Wasser, 2,02 lösliches Eiweiss und 0,64 durch Weingeist und W. ausziehbare Theile, als Osmazom, Kochsalz, Fettspuren, speichelstoffähnliche Substanz, kohlens. Alkali und vielleicht eine Spur essigs. Alkali, weder wahren Speichelstoff noch schwefelblausaures Alkali. *(Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI. p. 301—303).*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss in Leipzig* zu beziehen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

11. Juni 1842. №. 24.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Bereitung des *Liq. Ammon. caust.*, von Ohlert.

Bei der Bereitung des *Liq. Ammon. caust.* aus Salmiak und Kalk hat der Verf. diese Materien nicht nur trocken, sondern auch in allen Verhältnissen mit Wasser gemischt angewandt, sich dazu seit einigen 20 Jahren der gewöhnlichen kupfernen Destillirblase mit zinnernem Helm und Kühlrohr und des Woulf'schen Apparates bedient, und gefunden, dass sie sich mit allen diesen Mischungen gut durchführen lässt, selbst im Sommer ohne Gefahr des Zerspringens und Zurücktretens ein gutes Präparat liefert, wenn nur die erste Flasche leer bleibt und nicht abgekühlt wird, die zweite und dritte als eigentliche Absorptionsflaschen zur Hälfte etwa mit destillirtem Wasser gefüllt, so kalt als möglich gehalten werden, in den letzteren beiden Flaschen die Röhren, der leichteren Aufnahme des Gases wegen, beinahe bis auf den Boden der Flaschen gehen und diese Röhren durchschnitten und mit Kautschuk wieder verbunden sind, damit man, wenn die Gasentwicklung aufhört und selbst bei etwas verstärktem Feuer in den Röhren dennoch die Flüssigkeit zurückzusteigen anfängt, diese erste Röhre sofort durch Lösen des Kautschukverbandes, also auch die leere von der Absorptionsflasche trennen und dadurch natürlich das Zurücksteigen verhindern könne.

Es versteht sich, dass die in die erste Flasche mündende Röhre des Kühlapparats nicht bis auf den Boden der Flasche verlängert zu werden braucht, es sei denn, man wollte das Gas mit Wasser waschen; dann müsste man nur wenig Wasser nehmen oder bei mehr Wasser, weil wenig nicht so gut den Zweck erfüllen würde, diese Flasche durch Einsetzen in ein Gefäss

mit heissem Wasser und zeitweises Nachgiessen sehr warm gehalten werden, welches Waschen namentlich bei sehr trocknen Mischungen geschehen muss, bei mehr nassen aber nicht nöthig ist, wenn nur nicht zuviel Wasser zugesetzt worden, in welchem Falle genug Wasser überdestillirt, und nur wohl ein Warmhalten der Flasche zum Austreiben des Gases, wenn man den Liquor der ersten Flasche nicht benutzen wollte, erforderlich wäre. Setzt man nur so wenig Wasser zu, dass der Kalk und Salmiak Klumpen bilden, so destillirt unbedeutend Wasser über, der Liquor wird nicht leicht brenzlichen Geruch bekommen, da die Einwirkung bei niederern Temperaturen vor sich geht und daher weder Abkühlung noch Erwärmung erforderlich sind. Es ist also die Bereitung bei dem erwähnten Wasserzusatze am leichtesten und einfachsten, doch auch hierbei leidet die Blase öfters sehr, besonders wenn etwas rasch gefeuert wird. Springmuehl schlug wohl deshalb sehr zweckmässig ein gusseisernes Entbindungsgefäss vor, die wenigsten Apotheker werden aber wohl im Stande sein, und würde es ihnen bei ihrem kleinen Bedarfe wohl nicht rentiren, auch nur 6 Rthlr. ohne Transportkosten für einen Apparat blos zu diesem Zwecke auszugeben. Es scheint deshalb folgende Bereitungsweise leicht, wie eine gewöhnliche Destillation, in den, in jeder Apotheke vorhandenen Geräthschaften ausführbar, sehr passend, und liefert einen guten, den ganzen Ammoniakgehalt des angewandten Salmiaks enthaltenden Liquor, und nach vielmaliger Bereitung immer gleiche Quantitäten.

In eine gewöhnliche tubulirte, mit zinnernem Helme und Kühlrohr versehene Blase, deren Fugen mit Mehlkleister oder dickem Leinmehlbrei verstrichen, und zweimal mit Papier, welches ebenfalls mit dergleichen Kleister oder Brei bestrichen ist, umlegt und mit Bindfaden umschnürt sind, werden, nachdem der Verband getrocknet, 2 Pfund grob gepulverter Salmiak mittels eines Trichters und der Oeffnung in der Blase eingeschüttet, ein Kalkbrei aus 2 Pfd. Kalk und ungefähr 5 Pfd. Wasser hieningegossen, die Röhre eines kleinen Dampfkessels durch dieselbe Oeffnung bis auf den Boden der Blase geführt, verklebt und nachdem vorher, wie oben gesagt, drei Flaschen eines Wulf'schen Apparats, welche, wenn sie ungefähr 1 Quart Wasser fassten, zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllt sind und alle drei, oder nur die beiden letzten in andere, kaltes Wasser enthaltende Gefässe gestellt worden, an die Kühlröhre angefügt, und wenn Alles getrocknet ist, lässt man Dampf einströmen. Es beginnt gleich darauf die Austreibung der Luft und Entwicklung des Ammoniaks, indem in die erste Flasche bald darnach ein starker Liquor überdestillirt. Man lässt den Wasserdampf so lange einströmen, bis die Flüssigkeit aus der zweiten oder Absorptionsflasche in die erste zurückzusteigen anfängt, oder man trennt wenigstens nur die sie ver-

bindenden Röhren und lässt Luft eintreten, verstopft die Röhre jetzt leicht, destillirt noch kurze Zeit und nimmt nun auch die erste Flasche ab.

Der erhaltene Liquor ist sehr stark und muss bis zum entsprechenden spec. Gew. mit dem aus der dritten Flasche und destillirtem Wasser verdünnt werden. Man erhält so aus obigen angewandten Mengen von 2 Pfd. oder 24 Unzen Salmiak und 2 Pfd. Kalk ungefähr 90 Unz. Liquor von 0,866—68 spec. Gew. bei 12° R., welches deshalb 0,866—68 zu nehmen, um sicher zu sein, auch nach längerer Aufbewahrung einen Liquor von wenigstens 0,870, dem Mittel des von der Pharmakopöe vorgeschriebenen, zu haben. Den Liquor der ersten Flasche, gewöhnlich $\frac{2}{3}$ des Ganzen betragend, verdünnt und bewahrt man zum äusserlichen Gebrauche; den der zweiten $\frac{1}{3}$ betragenden, zum innerlichen Gebrauche besonders auf; bei Erwärmung der ersten Flasche durch Umgebung mit heissem Wasser, kann man aber das ganze Gas in die zweite und dritte beinahe überführen.

Da die Trennung der mit Kautschuk verbundenen Röhren vor dem Zurücktreten sichert, so bedarf man nur zweihalsiger Flaschen, oder wenn man will, nur einer der zweiten mit einer dritten Oeffnung zur Aufnahme der Sicherheitsröhre. Es ist wohl kaum nöthig zu erwähnen, dass die erste Flasche nur an den nach unten gehenden Ansatz des Kühlrohrs, und wenn dieser sehr weit sein sollte, einen zweiten, aus starkem verzinnten Eisenbleche gefertigten, mittels Korks und Blase oder nur Blase, ohne Verlängerung der Röhre bis auf den Boden der Flasche angefügt werden darf, und ebenso die letzte Flasche eine ganz gewöhnliche sein kann, durch deren Hals der längere Schenkel der, das in der zweiten Flasche etwa nicht absorbirte Gas in diese leitenden, Röhre, vermöge durchbohrten, leicht aufgesteckten Korks, geführt wird.

Statt der Flaschen mit zwei Oeffnungen, kann man sich auch weithalsiger, die man mit Korke, welche mit Blase überdeckt und mit zwei zur Durchführung der Röhren nöthigen Löchern versehen sind, bedienen. Die Blase wird natürlich um die Röhren und den Flaschenhals mit Bindfaden umbunden. Lässt man die Korke weg, und verbindet mit doppelter Blase, so kann man jede Flasche, deren Hals so gross ist, dass er die eine Röhre hindurch lässt und dabei noch so viel Raum, als zur Entweichung des Gases, also wenigstens den doppelten Flächeninhalt bietet, anwenden, wenn man die eine Röhre durch den Hals in die Flasche, die zweite nur neben dieser befestigt. Das Stück der zum Verbinden dienenden Blase muss aber etwas grösser sein und in die Höhe gezogen werden über dem Halse der Flasche, damit die zweite Röhre nicht ganz dicht am Ende befestigt werden darf. Beide Röhren werden, nachdem die Blase um sie festgeschnürt, neben

einander zusammengebunden und, trocken geworden, vertreten die so vorgerichteten Flaschen die Stelle der WULF'schen ganz gut.

Sollte man grössere Quantitäten zu bereiten haben und die Blase, der man sich dazu bedient, zu klein sein, so entleert man sie sofort, indem man eine zweischenklige Röhre statt der Dampfleitungsröhre durch den Tubus einbringt, nachdem diese umgekehrt, mit Wasser gefüllt oder ohne Wasser den längeren Schenkel in eine Flasche mit zwei Oeffnungen luftdicht mittels Korks einführt und an der zweiten Oeffnung saugt; und wenn man ebenfalls, nachdem man die Flaschen durch Abnahme des Kautschukverbandes getrennt, durch die Röhren den Liquor in andere Gefässe übergefüllt und wieder mit destillirtem Wasser versehen, sie wieder an- und zusammengefügt, den Kalkbrei und Salmiak in die Blase geschüttet hat, so kann man, ohne das Feuer gelöscht zu haben, die Destillation von Neuem beginnen.

Schliesslich ist zu bemerken, dass ein etwaiges Spritzen der Masse bei zufälligem heftigen Einströmen des Dampfes den Liquor verunreinigen könnte, weshalb man entweder in die Blase einen Siebboden einlegt, oder über die Blasenöffnung feine Leinewand, Gaze u. s. w. spannt. (*Arch. der Pharm. XXX. p.* 63--67).

Vorkommen des Vanadins in den oberschlesischen Eisenerzen, von A. SCHULZ in Myslowitz.

Sehr oft beauftragt mit der Untersuchung von Mineralien hiesiger Umgegend auf deren Procentgehalt an nutzbaren Metallen, habe ich hinreichende Gelegenheit, mich mit der Analyse oberschlesischer Mineralien zu beschäftigen. Im Februar a. c. bekam ich 2 verschiedene Eisenerze aus der Nähe von Tummitz und aus den Myslowitzer Firsten, und 1 Stück Eisenschlacke von dem Puddlingswerk Sophienhütte bei Myslowitz zur Untersuchung, um deren Procentgehalt an Eisen zu ermitteln. Nachdem, wie gewöhnlich, der Thonerdegehalt durch caustisches Kali vollkommen entfernt worden, das Eisenoxyd in Salzsäure gelöst und mit caustischem Ammoniak niedergeschlagen, erschien die durchgelaufene ammoniakalische Flüssigkeit schön citronengelb; diese verhielt sich gegen Schwefelwasserstoff-Ammoniak indifferent, gab mit Eisenkaliumcyanür einen matten grünen Niederschlag; ein Stückchen *Kali borussicum* vorsichtig hineingeworfen, umzog sich alsbald mit einer schönen grünen Wolke; *Tinct. Gallarum* gab einen dunkel rothbraunen, schwach ins Violette ziehenden starken Niederschlag. Die Flüssigkeit wurde eingedampft

bis zur Syrupsdicke (erschien nach dem Erhitzen bald wasserhell), mit kohlensaurem Kali versetzt, wurde dieses, so wie es mit der Flüssigkeit in Berührung kam, sogleich citronengelb, eben so verhielt sich caustisches Kali. — Zur Trockne eingedampft und stark erhitzt, um grösstentheils das Ammoniak zu verjagen, wurde die gelbe Masse mit Salpetersäure neutralisirt, welche sich nach und nach hellblau bis tief dunkelblau, wie Solutio Indigo, färbte (mit Salzsäure versetzt, gab mir eine andere Probe eine hellgrüne Flüssigkeit, die nach einigen Tagen unter freiem atmosphärischen Zutritte, dunkel schmutzig grün, mit starker Neigung sich zu bläuen, wurde). Dieselbe wurde eingedampft und im Platintiegel geglüht, worauf die Masse noch vor vollständiger Entfernung des Ammoniaks rostbraun wurde. Mit destillirtem Wasser behandelt, erhielt ich ein schmutzig rostgelbes Pulver, das länger mit warmen destillirtem Wasser gewaschen schön neapelgelb wurde. Dieses mit chemischer reiner Salzsäure anhaltend eine Viertelstunde lang gekocht, löste sich wenig darin auf, färbte die Salzsäure citronengelb, und es blieb ein voluminöser pistaziengrüner Niederschlag zurück. Die Flüssigkeit gab nach SEFSTRÖM'S Vorschrift behandelt, mit Salmiak nur sehr wenig vanads. Ammoniak, eben so gelang es mir nicht ganz gut, mit einer vollständig nach SEFSTRÖM bearbeiteten grössern Probe das vanads. Ammoniak zu erhalten, leichter erhielt ich es nach dem Eindampfen und Wiederaufkochen der Masse.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass die beiden Eisenerze (Gelb- und Brauneisenstein) aus so verschiedener Gegend ziemlich gleich viel Vanadsäure gaben, eben so eine Probe von Beuthen (Gelbeisenstein) und eine andere noch aus der Umgegend (Rotheisenstein). Auch die Stabeisenschlacke von der Sophienhütte, welche einen schwankenden Eisengehalt von 46—56 p. c. noch geben, enthalten Vanadin, jedoch weit weniger, dagegen gaben mir Thoneisenstein und eine Probe von Sphärosiderit keine Spur Vanadin.

Da ich von Eisenproben die Thonerde und Gangart auf verschiedene Weise, selbst durch Schlemmen zu entfernen strebte, um zu erforschen, ob letztere das Vanadin gebunden enthalte, so habe ich mich überzeugt, dass das Vanadin nicht in der Gangart enthalten ist, sondern ich glaube, dass das Vanadin im Eisenerz als Eisenoxyd-Vanadoxyd vorhanden sei.

Bereits vor 3 Jahren bemerkte ich bei einer Eisen-Analyse in Beuthen dieselben Erscheinungen, und vermuthete Vanadin, wurde aber durch Verhältnisse genöthigt, von der weiteren Untersuchung abzustehen*. (*Originalmittheilung*).

---

* FICINUS giebt im J. f. pr. Ch. XXVI. S. 35 folgende Notiz: „Vor Kurzem berichtete Prof. WÖHLER, dass er im Uranpecherze Vanadin gefunden, weniger in der reinen Blende, als mit der in Gebirgsart gemengten. Indem ich meine Aufmerksamkeit auf die Saalbänder lenkte, fand ich die Angabe be-

Ueber die Ernährung, Blut- und Fettbildung im Thierkörper, von J. Liebig.

(Fortsetzung der in No. 11 dieses Jahrgangs enthaltenen Abhandlung).

Wenn wir die Erzeugung von Kraft, die Bewegungserscheinungen mit Nervenleben, und den Widerstand, den Zustand des statischen Gleichgewichtes mit vegetativem Leben bezeichnen, so ist klar, dass im jugendlichen Alter bei allen Thierklassen das letztere überwiegt.

In dem jugendlichen Thiere ist der Verbrauch kleiner, als die Zunahme, und diesen Zustand eines intensiveren vegetativen Lebens behält das weibliche Thier bis zu einem gewissen Lebensalter unverändert bei. Das weibliche Thier ist zu gewissen Perioden des Jahres der Fortpflanzung fähig, durch äussere Bedingungen, Temperatur, Nahrung etc. wird das vegetative Leben in seinem Organismus gesteigert, er producirt mehr, als er verwendet. Unabhängig von äusseren Bedingungen ist das Weib des Menschen, mit der Ausbildung aller seiner Organe, zu jeder Zeit der Fortpflanzung fähig, und eine wunderbare Weisheit hat in seinen Körper die Fähigkeit gelegt, bis zu einem bestimmten Lebensalter, alle Bestandtheile seiner Organe in grösserer Menge zu erzeugen, als sie zur Reproduction der umgesetzten Gebilde erforderlich sind. Dieses Erzeugniss enthält nachweisbar alle Elemente eines ihm gleichen Wesens, es vermehrt sich in jedem Lebensmomente und wird, bis es Verwendung findet, periodenweise aus dem Körper abgeschieden. Durch Bewegung und Anstrengung wird die Menge des abgeschiedenen Blutes geringer, und bei krankhafter Unterdrückung der Menstruation zeigt sich das vegetative Leben in einer gesteigerten Fettbildung. Wird das Gleichgewicht des vegetativen und Nervenlebens bei dem Manne gestört, wird die Intensität des letzteren, wie bei den Castraten, verringert, so zeigt sich das Uebergewicht des ersteren in einer gleichen Form, in einer Steigerung der Fettbildung.

Wenn wir festhalten, dass die Zunahme an Masse in dem thierischen Körper, dass die Ausbildung seiner Organe und ihrer Reproduction aus dem

---

stätigt. Endlich fand ich im käuflichen Uranerze, dessen Fundort mir unbekannt ist, die schwarzgrünen, serpentinähnlichen, neben der Pechblende liegenden Saalbänder mit ziegelrothen, blättrigen, stark glänzenden Trummen durchzogen. Dieses rothe Mineral gleicht den rothen Manganerzen, ist aber viel schwerer. Reine Stücke lösen sich in Salpetersäure ohne Rest zu einer fast farblosen Flüssigkeit auf. Aus dieser lässt sich durch kohlensaures Natron Kalk abscheiden. Der flüssige Rest, wenn er überschüssiges Natron enthält, giebt durch hineingelegten Salmiak einen mehligen Niederschlag von vanadinsaurem Ammoniak. Demnach scheint es, als wäre das rothe Mineral vanadinsaurer Kalk und sonach dem Tungsteine analog."

Blute, d. h. aus den Bestandtheilen des Blutes geschieht, so können diejenigen Materien allein Nahrungsmittel genannt werden, welche fähig sind, zu Blut zu werden.

Fibrin und Albumin, die Hauptbestandtheile des Blutes, enthalten im Ganzen 7 chemische Elemente, unter welche namentlich Stickstoff, Phosphor und Schwefel, so wie die Substanz der Knochen gehört. In dem Serum befinden sich Kochsalz und Salze in Auflösung, welche Kali, Natron als Basen enthalten, sie sind mit Kohlensäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure verbunden. Die Blutkörperchen enthalten Fibrin und Albumin, so wie einen rothen Farbstoff, in welchem Eisen einen nie fehlenden Bestandtheil ausmacht. Ausser diesen enthält das Blut noch einige fette Körper in geringer Menge, die sich von den gewöhnlichen Fetten durch verschiedene Eigenschaften unterscheiden.

Die chemische Analyse hat zu dem merkwürdigen Resultate geführt, dass Fibrin und Albumin einerlei Elemente, und zwar in dem nämlichen Gewichtsverhältnisse enthalten. In beiden Blutbestandtheilen sind offenbar, diess zeigt ihr verschiedener Zustand, die Elemente auf verschiedene Weise geordnet, allein ihrer Zusammensetzung nach sind sie identisch. Dieser Schluss ist neuerdings aufs schönste dadurch bestätigt worden, dass es einem ausgezeichneten Physiologen gelang, Fibrin in den Zustand von Albumin künstlich überzuführen, ihm also die Löslichkeit und Gerinnbarkeit zu geben, die das Eiweiss charakterisirt. Neben der gleichen Zusammensetzung haben sie noch die chemische Eigenschaft miteinander gemein, dass sie sich beide in starker Salzsäure zu einer intensiv indigblauen Flüssigkeit lösen, welche gegen alle Materien, die man damit zusammenbringt, ein ganz gleiches Verhalten zeigt. Albumin und Fibrin können beide in dem Ernährungsprocesse zu Muskelfaser werden, und Muskelfaser kann rückwärts wieder in Blut übergehen.

Alle Theile des Thierkörpers, die eine bestimmte Form besitzen, welche Bestandtheile von Organen sind, enthalten Stickstoff. Alle enthalten Kohlenstoff und die Elemente des Wassers, wiewohl diese letzteren nie in dem Verhältnisse, wie im Wasser. Die Hauptbestandtheile des Blutes enthalten nahe an 17 pCt. Stickstoff, kein Theil eines Organs enthält weniger, wie siebzehn Procent Stickstoff.

Die entscheidendsten Versuche und Beobachtungen haben bewiesen, dass der thierische Organismus durchaus unfähig ist, ein chemisches Element, Kohlenstoff oder Stickstoff, aus andern Materien, in denen diese Körper fehlen, hervorzubringen, und es ist hiernach einleuchtend, dass alle Nahrungsmittel, die zur Blutbildung oder zur Bildung von Zellen, Membranen, Haut,

Haaren, Muskelfaser dienen sollen, eine gewisse Portion Stickstoff enthalten müssen.

Der thierische Körper enthält in der Nerven- und Gehirnsubstanz eine grosse Menge Albumin und ausser diesem zwei eigenthümliche fette Säuren, die sich von allen anderen Fetten durch einen Gehalt von Phosphor (-säure?) unterscheiden. Eins dieser Fette enthält Stickstoff. Wasser und Fett machen zuletzt die stickstofffreien Bestandtheile des Thierkörpers aus, beide sind formlos und nehmen nur insofern Antheil an dem Lebensprocesse, als durch sie die Lebensfunctionen vermittelt werden. Die nichtorganischen Bestandtheile des Thierkörpers sind Eisen, Kalk, Bittererde, Kochsalz, so wie die Alkalien.

Die Nahrung der fleischfressenden Thiere ist aus Blut entstanden, sie wird in ihrem Magen flüssig und überführbar in andere Körpertheile, sie wird in ihrem Leibe wieder zu Blut, und aus diesem Blute erzeugen sich alle Theile ihres Körpers wieder, die eine Veränderung oder Umsetzung erlitten haben. Bis auf Klauen, Haare, Federn und Knochenerde ist kein Bestandtheil der Nahrung der Carnivoren unassimilirbar. In chemischem Sinne kann man also sagen, dass das fleischfressende Thier zur Erhaltung seiner Lebensprocesse, sich selbst verzehrt.

Ganz anders stellt sich dem Anscheine nach der Ernährungsprocess der pflanzenfressenden Thiere dar; ihre Verdauungsorgane sind minder einfach und ihre Nahrung besteht aus Vegetabilien, die ihrer Hauptmasse nach nur sehr wenig Stickstoff enthalten.

In den früheren Abhandlungen hat der Verf. bereits die Identität in der Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Pflanzenstoffe, Pflanzenfibrin (Kleber), Pflanzenalbumin und Pflanzencasein (Legumin) mit dem thierischen Fibrin, Albumin und Casein nachgewiesen.

Die Pflanzen erzeugen also in ihrem Organismus das Blut aller Thiere, denn in dem Blute und Fleische der pflanzenfressenden verzehren die fleischfressenden im eigentlichen Sinne nur die Pflanzenstoffe, von denen die ersteren sich ernährt haben; Pflanzenfibrin und -Albumin nehmen in dem Magen des pflanzenfressenden Thiers genau die nämliche Form an, wie Thierfibrin und Thieralbumin in dem Magen der Carnivoren.

Man kann sagen, dass der Thierorganismus sein Blut nur der Form nach schafft, dass ihm die Fähigkeit mangelt, es aus andern Stoffen zu erzeugen, die nicht identisch sind mit seinen Hauptbestandtheilen. Damit kann freilich nicht behauptet werden, dass ihm die Fähigkeit, andere Verbindungen zu erzeugen, abgeht, wir wissen im Gegentheil, dass sein Organismus, eine grosse Reihe anderer, von seinen Blutbestandtheilen in ihrer Zusammensetzung

abweichender Verbindungen hervorbringt, aber den Anfangspunkt der Reihe, diesen kann er sich nicht bilden.

Der Thierorganismus ist eine höhere Pflanze, deren Entwickelung mit denjenigen Materien beginnt, mit deren Erzeugung das Leben der gewöhnlichen Pflanze aufhört. In der unendlichen Reihe von Verbindungen, welche mit den Nahrungsstoffen der Pflanzen, mit Kohlensäure und Ammoniak und Wasser anfängt, bis zu den zusammengesetztesten Bestandtheilen des Gehirns im Thierkörper finden wir keine Lücke, keine Unterbrechung. Der erste Nahrungsstoff des Thiers ist das letzte Produkt der schaffenden Thätigkeit der Pflanze. Die Substanz der Zellen und Membranen, der Nerven und des Gehirns erzeugt die Pflanze nicht.

Das Wunderbare in der schaffenden Thätigkeit der Pflanze verliert sich, wenn man erwägt, dass die Erzeugung der Blutbestandtheile nicht auffallender erscheinen kann, als wenn wir Ochsentalg und Hammelstalg (in den Kakaobohnen) oder Menschenschmalz (im Olivenöl), die Hauptbestandtheile der Kuhbutter (Palmbutter) auf Bäumen wachsend finden, dass wir das Pferdefett und den Fischthran in den ölreichen Samen entstehen sehen.

So wenig man nun auch, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, über die Art und Weise in Ungewissheit sein kann, wie die Zunahme in der Masse der Organe eines Thiers vor sich geht, so bleibt immer noch eine überaus wichtige Frage zu lösen, die Rolle nämlich auszumitteln, welche die stickstofffreien Substanzen, Zucker, Amylon, Gummi, Pectin u. s. w. in dem thierischen Körper spielen. Die grösste aller Thierklassen kann ohne diese Materien nicht leben.

Diese wichtige Frage erstreckt sich gleichfalls auf die Bestandtheile der Nahrung des fleischfressenden Thieres in der frühesten Periode seines Lebens, denn auch diese Nahrung enthält gewisse Bestandtheile, welche sein Körper zu seiner Erhaltung im erwachsenen Zustande nicht bedarf. In dem jugendlichen Körper der Fleischfresser geschieht offenbar die Ernährung in einer ähnlichen Weise, wie in dem Körper der pflanzenfressenden Thiere; seine Entwickelung ist an die Aufnahme einer Flüssigkeit gebunden, welche der Leib der Mutter in der Form der Milch absondert. Die Milch enthält nur einen stickstoffhaltigen Bestandtheil, den sogenannten Käsestoff, Casein; ausser diesem sind ihre Hauptbestandtheile Butter (Fett) und Milchzucker. Aus dem stickstoffhaltigen Bestandtheile der Milch muss das Blut des jungen Thieres, seine Muskelfaser, Zellen und Nervensubstanz und Knochen, erzeugt worden sein, denn Butter und Milchzucker enthalten keinen Stickstoff.

In dem Casein, das sich durch seine ausserordentliche Löslichkeit und Nichtgerinnbarkeit in der Wärme von dem Fibrin und Albumin unterscheidet, empfängt demnach das junge Thier, seinem Hauptbestandtheile nach, das

Blut seiner Mutter; zu seinem Uebergange in Blut gehört kein dritter Stoff, und keiner der Bestandtheile des Blutes seiner Mutter trennt sich davon bei ihrem Uebergange in Casein. In chemischer Verbindung enthält das Casein der Milch eine weit grössere Quantität von Knochenerde, als wie das Blut, und zwar in höchst löslichem Zustande, überführbar also in alle Körpertheile.

Wozu dient nun aber das Fett der Butter, der Milchzucker? Butter und Milchzucker enthalten keine fixen Basen, keinen Kalk, kein Natron, kein Kali; der Milchzucker besitzt eine den gewöhnlichen Zuckerarten, dem Amylon, dem Gummi, dem Pectin ähnliche Zusammensetzung, sie bestehen aus Kohlenstoff und den Elementen des Wassers, und zwar genau in dem nämlichen Verhältnisse, wie im Wasser. Durch diese stickstofffreien Stoffe ist also ihren stickstoffhaltigen eine gewisse Menge Kohlenstoff, oder, wie in der Butter, von Kohlenstoff und Wasserstoff zugesetzt, ein Ueberschuss von Elementen also, der zur Blutbildung schlechterdings nicht verwendet werden kann, eben weil ihre stickstoffhaltigen Nahrungsmittel genau die Kohlenstoffmengen schon enthalten, welche zur Bildung von Fibrin und Albumin nöthig sind.

Man kann kaum einen Zweifel hegen, dass dieser Ueberschuss an Kohlenstoff allein, oder an Kohlen- und Wasserstoff zur Hervorbringung der animalischen Wärme, dass er zum Widerstande gegen die äussere Einwirkung des Sauerstoffs verwendet wird.

Wir geben einer erwachsenen Schlange eine Ziege, ein Kaninchen oder einen Vogel zu verzehren und finden, dass die Haare, Klauen, Federn, Knochen dieser Thiere scheinbar unverändert ausgeworfen werden, denn sie haben ihre Form und natürliche Beschaffenheit behalten, sie sind zerbrechlich, weil sie von allen nur den der Auflösung fähigen Bestandtheil (Leimsubstanz) verloren haben. Eigentliche Faeces gehen von der Schlange so wenig, wie von den fleischfressenden Vögeln ab. Das Fleisch, das Fett, das Blut, die Gehirn- und Nervensubstanz des verzehrten Thieres, alles übrige ist, wenn die Schlange ihr ursprüngliches Gewicht wieder erhalten hat, verschwunden.

Als das einzige Excrement finden wir harns. Ammoniak, auf 1 Aeq. N. 2 Aeq. C. enthaltend.

Die Muskelfaser, das Blut, die Membranen und Häute enthielten aber, auf die nämliche Quantität Stickstoff, viermal so viel Kohlenstoff, nämlich 8 Aequivalente, und wenn man hierzu den Kohlenstoff des genossenen Fettes, der Nerven- und Gehirnsubstanz hinzurechnet, so ist klar, dass die Schlange auf 1 Aeq. Stickstoff weit mehr als 8 Aeq. Kohlenstoff verzehrt hat. Wenn wir nun annehmen, dass das harnsaure Ammoniak allen Stickstoff des verzehrten Thieres enthält, so sind offenbar im geringsten Falle

6 Aeq. Kohlenstoff, die mit diesem Stickstoffe verbunden waren, in einer andern Form ausgetreten, wie die übrigen zwei Atome, die wir im harnsauren Ammoniak wiederfinden. Wir wissen nun mit zweifelloser Gewissheit, dass dieser Kohlenstoff aus Haut und Lunge ausgetreten ist und zwar konnte diess nur geschehen in der Form einer Sauerstoffverbindung.

Die Excremente eines Bussards, der mit Rindfleisch gefüttert worden, aus der Kloake genommen, bestanden der Untersuchung nach (L. Gmelin und Tiedemann) aus harnsaurem Ammoniak. Eben so sind die Faeces bei Löwen und Tiegern sparsam und trocken, sie enthalten der Hauptsache nach Knochenerde, und nur Spuren von kohlenstoffhaltigen Materien, aber ihr Harn enthält kein harnsaures Ammoniak, sondern Harnstoff, welcher Stickstoff und Kohlenstoff im Verhältnisse wie im neutralen kohlensauren Ammoniak enthält.

Aller Kohlenstoff und Wasserstoff, den die Nahrung dieser Thiere mehr enthielt, als wir in ihren Excrementen wieder finden, sind, als Kohlensäure und Wasser, durch den Respirationsprocess verschwunden. Hätten wir das verzehrte Thier in einem Ofen verbrannt, so würde die vorangegangene Veränderung nur der Form der Stickstoffverbindungen nach eine andere gewesen sein.

In dem Vorhergehendem ist angenommen worden, dass die Bestandtheile der von dem Thiere genossenen Nahrungsmittel, in seinem Organismus, in Folge des durch Lunge und Haut aufgenommenen Sauerstoffs, ihr Kohlenstoff in Kohlensäure, ihr Wasserstoff und ihr Stickstoff in eine chemische Verbindung, welche die Elemente des kohlensauren Ammoniaks enthält, übergehen.

Diese Voraussetzung ist nur der äusseren Erscheinung nach wahr, in der That erlangt nach einer gewissen Zeit der Thierkörper sein ursprüngliches Gewicht wieder, sein Gehalt an Kohlenstoff und den anderen Elementen, hat in seinem Körper nicht zugenommen, es ist genau so viel Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff etc. wieder ausgetreten, als ihm davon in der Speise zugeführt wurde. Aber nichts kann gewisser sein, als dass der ausgetretene Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff nicht von der Speise herrührt, wenn sie auch der Quantität nach, den zugeführten gleich waren.

Die Speise des Fleischfressers wurde zur Blutbildung verwendet und aus dem neuerzeugten Blute haben sich die umgesetzten Organe wieder neu gebildet. Der Kohlenstoff und Stickstoff der Nahrung, sie sind zu Bestandtheilen des Organismus geworden. Eben so viel Kohlenstoff und Stickstoff, als die Organe abgegeben haben, genau so viel ist ihnen durch das Blut und in letzter Form durch die Speise wieder ersetzt worden.

Wo sind denn aber, kann man fragen, die neuen Verbindungen hinge-

kommen, welche durch die Umsetzung der Bestandtheile der Organe, der Muskelfaser, der Substanz der Membranen und Zellen, der Nerven- und Gehirnsubstanz, entstanden sind?

Diese neuen Verbindungen konnten keinen Moment, insofern sie löslich waren, an dem Platze beharren, wo sie entstanden sind, denn eine sehr wohl bekannte Thätigkeit, die Blutcirculation nämlich, widersetzt sich diesem Beharren.

Wir haben in dem Herzen eine Druckpumpe, durch welche arterielles Blut in alle Theile des Körpers getrieben wird, und eine Saugpumpe, durch welche alle Flüssigkeiten, von welcher Beschaffenheit sie auch sein mögen, sobald sie in das Röhrensystem der Saugadern, die sich mit den Venen vereinigen, gelangen können, nach dem Herzen hin geführt werden. Diese Aufsaugung, in Folge des im Herzen entstandenen luftleeren Raums, ist ein rein mechanischer Akt, der sich, wie bemerkt, auf flüssige Stoffe jeder Art, Salzauflösungen, Gifte etc. erstreckt. Es ist nun einleuchtend, dass durch das Einströmen des arteriellen Blutes in die Capillargefässe, alle dort vorhandenen Flüssigkeiten, sagen wir die löslichen Verbindungen, die durch die Umsetzung der Gebilde entstanden sind, eine Bewegung nach dem Herzen hin empfangen müssen.

Diese Materien können zur Neubildung der nämlichen Organe, aus denen sie entstanden sind, nicht verwendet werden, sie gelangen durch das Saug- und Lymphgefässsystem in die Venen, wo ihre Anhäufung dem Ernährungsprocesse eine sehr rasche Grenze setzen würde, wenn sich dieser Ansammlung nicht zwei ganz besonders zu diesem Zwecke eingerichtete Filtrirapparate widersetzen würden.

Das venöse Blut nimmt, ehe es zum Herzen gelangt, seinen Weg durch die Leber und die Nieren, welche alle für den Ernährungsprocess untauglichen Stoffe davon scheiden. Die neuentstandenen Verbindungen, welche den Stickstoff der umgesetzten Organe enthalten, sie sammeln sich in der Harnblase an und treten, indem sie einer weiteren Verwendung durchaus unfähig sind, aus dem Körper aus. Alle andern, welche den Kohlenstoff der umgesetzten Gebilde enthalten, sammeln sich in Gestalt einer löslichen, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbaren Natronverbindung in der Gallenblase an, aus der sie sich im *Duodenum* mit dem Speisebrei wieder mischen. Alle Theile der Galle, die ihre Löslichkeit in dem Verdauungsprocesse nicht verlieren, kehren während der Verdauung frisch genossener Nahrung, im unendlich fein zertheilten Zustande wieder in den Körper zurück. Das Natron der Galle, so wie alle durch schwache Säuren nicht fällbaren kohlenstoffreichen Bestandtheile (diese betragen $\frac{99}{100}$ aller übrigen), behalten ihre Fähigkeit, durch die Saugadern des Dünndarms und Dickdarms wieder resorbirt zu

werden, unverändert bei. Ja diese Fähigkeit ist direct beweisbar durch gallehaltige Klystiere, deren Gallegehalt mit der Flüssigkeit im Mastdarme verschwindet.

Die Speise des Fleischfressers verwandelt sich in Blut, das Blut ist bestimmt zur Reproduction der Organe, durch die Blutcirculation wird ein Strom von Sauerstoff allen Theilen des Körpers zugeführt. Die Träger dieses Sauerstoffs, die Blutkörperchen, welche nachweisbar keinen Antheil an dem Nutritionsprocesse nehmen, geben ihn beim Durchgange durch die Capillargefässe wieder ab. Dieser Sauerstoffstrom begegnet auf diesem Wege den durch die Umsetzung der Gebilde entstandenen Verbindungen, er verbindet sich mit ihrem Kohlenstoffe zu Kohlensäure, mit ihrem Wasserstoffe zu Wasser, und alles, was diesen Oxydationsprocess nicht erlitten hat, kehrt in der Form von Galle wieder in den Körper zurück, welche nach und nach völlig verschwindet.

Bei den Fleischfressern enthält die Galle den Kohlenstoff der umgesetzten Gebilde, dieser Kohlenstoff verschwindet in dem thierischen Körper, die Galle verschwindet in dem Lebensprocesse, ihr Kohlenstoff tritt als Kohlensäure, ihr Wasserstoff als Wasser durch Haut und Lunge aus; es ist klar, die Bestandtheile der Galle dienen zur Respiration und zur Hervorbringung der animalischen Wärme. Alle Theile der Nahrung der Fleischfresser sind fähig, in Blut überzugehen, ihre Excremente enthalten nur anorganische Substanz (Knochenerde etc.) und was wir an organischen Stoffen diesen beigemischt finden, sind lediglich Excretionen, welche den Durchgang durch die Eingeweide vermitteln. Bei den fleischfressenden Thieren enthalten die Excremente keine Galle, kein Natron; keine Spur einer der Galle ähnlichen Substanz wird von Wasser daraus aufgenommen, die Galle ist aber in allen Verhältnissen darin löslich und damit mischbar.

Es ist eine unbestreitbare Thatsache, dass in einem erwachsenen fleischfressenden Thiere, was an Gewicht von Tag zu Tag weder merklich zunimmt, noch abnimmt, Nahrung, Umsetzung der Gebilde und Sauerstoffverbrauch in einem ganz bestimmten Verhältnisse zu einander stehen.

Das Gewicht des sich entwickelnden jungen fleischfressenden Thieres bleibt sich aber nicht gleich, es nimmt im Gegentheile von Tag zu Tag um eine bestimmbare Grösse zu. Diese Thatsache setzt voraus, dass der Assimilationsprocess in dem jugendlichen Thiere stärker, intensiver ist, als der Process der Umsetzung der vorhandenen Gebilde.

Der Blutumlauf ist in dem jungen Thiere aber nicht schwächer, er ist im Gegentheile beschleunigter, die Athembewegungen sind rascher und bei gleichem Volum muss der Sauerstoffverbrauch eher grösser als kleiner sein, wie bei erwachsenen Thieren. Aber da die Umsetzung der Gebilde langsa-

mer vor sich geht, so würde es an denjenigen Materien fehlen, deren Kohlenstoff und Wasserstoff sich zur Verbindung mit dem Sauerstoffe eignet, denn es sind ja bei den fleischfressenden Thieren die neuen Verbindungen, welche aus der Umsetzung der Organe entstanden, welche die Natur zum Widerstande gegen den einwirkenden Sauerstoff und zur Hervorbringung der animalischen Wärme bestimmt hat. Was also an diesem Widerstande fehlt, setzt eine bewunderungswürdige Weisheit dem jungen Thiere in seiner Nahrung zu.

Der Kohlenstoff und Wasserstoff der Butter, der Kohlenstoff des Milchzuckers, aus welchen kein Bestandtheil zu Blut, zu Fibrin und Albumin werden kann, sie sind zur Unterhaltung des Respirationsprocesses in einem Lebensalter bestimmt, wo ein stärkerer Widerstand sich der Metamorphose der vorhandenen Gebilde entgegensetzt, der Erzeugung von Stoffen also, welche im erwachsenen Zustande in völlig ausreichender Menge producirt werden.

Das junge Thier empfängt seine Blutbestandtheile in dem Casein der Milch, eine Umsetzung der vorhandenen Gebilde geht vor sich, denn Gallen- und Harnsecretion finden Statt, die Substanz der umgesetzten Gebilde tritt in der Form von Harn und von Kohlensäure und Wasser aus ihrem Körper, allein die Butter und der Milchzucker der Milch sind ebenfalls verschwunden, sie lassen sich in den Faeces nicht nachweisen.

Butter und Milchzucker sind in der Form von Wasser und Kohlensäure ausgetreten und ihre Verwandlung in Sauerstoffverbindungen beweist aufs klarste, dass weit mehr Sauerstoff aufgenommen wurde, als nöthig war, um mit dem Kohlenstoffe und Wasserstoffe der umgesetzten Gebilde, Kohlensäure und Wasser zu bilden.

Die fortschreitende Zunahme an Masse, die freie und ungehinderte Entwickelung der Organe des jungen Thieres, wird also durch die Gegenwart fremder Materien bedingt, die in dem Ernährungsprocesse keine andere Rolle spielen, als dass sie die neu sich bildenden Organe vor der Einwirkung des Sauerstoffs schützen.

Der Ernährungsprocess der fleischfressenden Thiere stellt sich mithin in zwei Formen dar, von denen wir die eine Form in den gras- und körnerfressenden Thieren wiederkehren sehen.

Bei dieser Thierklasse beobachten wir, dass während ihrer ganzen Lebensdauer ihre Existenz an die Aufnahme von Stoffen geknüpft ist, welche eine, dem Milchzucker gleiche oder ähnliche Zusammensetzung besitzen. Allem, was sie geniessen, ist jederzeit eine gewisse Quantität von Amylon (Stärke), oder Gummi, oder Zucker, oder Pectin beigemischt.

Die am meisten verbreitete Substanz dieser Classe ist das Amylon. Es ist wohlbekannt, dass durch sehr verschiedene Einwirkungen das Stärkmehl übergeführt werden kann in Zucker; diess geschieht in dem Keimungsprocesse (in dem Malzprocesse), und namentlich durch die Einwirkung von Säuren. Die Ueberführung des Stärkmehls in Zucker wird, wie sich durch die Analyse darthun lässt, durch eine einfache Aufnahme der Bestandtheile des Wassers bewirkt. In sehr vielen, namentlich fleischigen Früchten, die im unreifen Zustande sauer und herbe, im reifen hingegen süss sind, wie in den Aepfeln und Birnen, entsteht der Zucker aus dem Amylon, das diese Früchte enthalten.

Wenn man unreife Aepfel oder Birnen auf einem Reibeisen in einen Brei verwandelt, und diesen auf einem feinen Siebe mit Wasser auswäscht, so setzt sich aus der trüben ablaufenden Flüssigkeit ein höchst feines Stärkmehl ab, von dem man in den sogenannten reifen Früchten keine Spur mehr wahrnimmt. Manche von diesen Obstsorten werden auf dem Baume süss (Sommer-Birnen, -Aepfel), andere hingegen erst einige Zeit nachher, wenn sie, vom Baume genommen, aufbewahrt werden. Dieses sogenannte Nachreifen, wie man dieses Süsswerden nennt, ist ein rein chemischer (Verwesungs-) Process, der mit dem Pflanzenleben nichts zu thun hat.

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Chlorpalladium als Reagenz auf Jod. BAUMANN hat Versuche über die vergleichsweise Empfindlichkeit einer sauer reagirenden Chlorpalladiumlösung und der gewöhnlichen salpeters. Silberlösung als Reagens auf Jod angestellt und gefunden, dass erstens 1 Tropfen der erstern Lösung bereits einen so voluminösen N. in einer Jodkaliumlösung erzeugt, als mehrere Tropfen der zweiten, und zweitens, dass zwar bei 50000 f. Verdünnung salpetersaures Silber noch eine weisse Trübung und Chlorpalladium nach einigem Stehen einige schwarze Flöckchen, bei 500000 f. Verd. keines von beiden mehr eine Reaction giebt, dass aber die dunkle Farbe des Palladiumniederschlags ihn natürlich leichter erkennbar macht. *(Arch. d. Pharm. XXIX. S. 214—215).*

Fruchtsaftsyrupe. JONAS macht darauf aufmerksam, dass für Darstellung klarer und haltbarer Fruchtsaftssyrupe zwei Hauptbedingungen zu erfüllen sind: 1) Man muss den von der Placenta getrennten Saft so lange gähren lassen, bis die Flüssigkeit durch Zusatz von schwefels. Magnesia keine Flocken mehr absetzt, d. h. bis das Ferment vollständig zerstört ist. 2) Man wende den reinsten Rohrzucker an. Runkelrübenzucker enthält meist noch Pflanzencasein, d. h. seine Lösung wird durch schwefels. Magnesia gefällt. *(Arch. d. Pharm. XXIX. S. 365—367).*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

15. Juni 1842. № 25.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Ernährung, Blut- und Fettbildung im Thierkörper, von J. Liebig.

(Schluss.)

Der Milchzucker verhält sich in vielen Beziehungen ähnlich wie das Amylon, er ist für sich der weingeistigen Gährung nicht fähig, er erlangt die Eigenschaft in Alkohol und Kohlensäure zu zerfallen, wenn er mit einer gährenden Materie (dem faulenden Käse in der Milch) bei Gegenwart von Wasser einer höheren Temperatur ausgesetzt wird. In diesem Falle verwandelt er sich zuerst in Traubenzucker; die nämliche Verwandlung erfährt der Milchzucker, wenn er mit Säuren, mit Schwefelsäure z. B., bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen wird.

Das Gummi hat eine, dem Rohrzucker gleiche procentische Zusammensetzung, es unterscheidet sich von den Zuckerarten und dem Amylon, insofern ihm die Fähigkeit abgeht, durch den Process der Fäulniss in Weingeist und Kohlensäure zu zerfallen; gährenden Substanzen zugesetzt, erleidet es keine merkliche Veränderung, woraus man mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen kann, dass seine Elemente in der Ordnung, in welcher sie vereinigt sind, mit einer stärkeren Kraft zusammengehalten sind, wie die Elemente der verschiedenen Zuckerarten.

Auf die nämliche Anzahl von Aequivalenten Kohlenstoff enthält das Amylon 10 Aeq. Wasser, der Rohrzucker und das Gummi 11 Aequivalente, der Milchzucker 12 und der krystallisirte Traubenzucker 14 Aequivalente Wasser, oder der Bestandtheile des Wassers. In diesen verschiedenen Sub-

stanzen, welche in der Nahrung der pflanzenfressenden Thiere niemals fehlen, ist also den stickstoffhaltigen Bestandtheilen derselben, dem Pflanzen-Albumin, -Fibrin, -Casein, woraus sich ihr Blut bildet, im strengsten Sinne nur eine gewisse Quantität von Kohlenstoff im Ueberschusse zugesetzt, der in ihrem Organismus zur Erzeugung von Fibrin und Albumin schlechterdings nicht verwendet werden kann.

Auf eine klare und überzeugende Weise stellt sich der Antheil heraus, den diese stickstofffreien Materien an dem Nutritionsprocesse der pflanzenfressenden Thiere nehmen, wenn wir die verhältnissmässig so geringe Menge Kohlenstoff in Betrachtung ziehen, die sie in ihren stickstoffhaltigen Nahrungsmitteln geniessen; sie steht durchaus in keinem Verhältnisse zu dem durch Lunge und Haut aufgenommenen und verbrauchten Sauerstoff.

Es ist offenbar, dass in dem Organismus des pflanzenfressenden Thieres, dessen Nahrung eine verhältnissmässig so kleine Menge seiner Blutbestandtheile enthält, der Akt der Umsetzung der vorhandenen Gebilde, bei weitem minder rasch vor sich geht, wie bei den fleischfressenden Thieren, denn wäre diess der Fall, so würde eine tausendmal reichere Vegetation zu ihrer Ernährung nicht hinreichen: Zucker, Gummi, Amylon würden keine Bedingungen zur Erhaltung ihres Lebens sein, eben weil die kohlenstoffhaltigen Produkte der Umsetzung ihrer Organe für den Respirationsprocess hinreichen würden.

Der fleischessende Mensch bedarf zu seiner Erhaltung und Ernährung eines ungeheuren Gebietes. Eine Nation von Jägern auf einem begrenzten Flächenraume ist der Vermehrung durchaus unfähig, der zum Athmen unentbehrliche Kohlenstoff muss von den Thieren genommen werden, von denen auf der gegebenen Fläche nur eine beschränkte Anzahl leben kann. Diese Thiere sammeln von den Pflanzen die Bestandtheile ihrer Organe und ihres Blutes, und liefern sie den von der Jagd lebenden Indianern, die sie unbegleitet von den stickstofffreien Substanzen geniessen, welche während der Lebensdauer des Thieres seinen Respirationsprocess unterhielten; es ist bei dem fleischessenden Menschen der Kohlenstoff des Fleisches, welcher das Amylon, den Zucker ersetzen muss.

Man sieht leicht, in welchem engen Verbande die Vermehrung des Menschengeschlechtes mit dem Ackerbau steht. Der Anbau der Culturpflanzen hat zuletzt keinen andern Zweck, als die Hervorbringung eines Maximums der zur Assimilation und Respiration dienenden Stoffe, auf dem möglichst kleinsten Raume. Die Getreide- und Gemüsepflanzen liefern uns in dem Amylon, dem Zucker, Gummi, nicht nur den Kohlenstoff, der unsere Organe vor der Einwirkung des Sauerstoffs schützt, und in dem Organismus die zum

Leben unentbehrliche Wärme erzeugt, sondern in dem Pflanzenfibrin, -Albumin und -Casein noch überdiess unser Blut, aus dem sich die übrigen Bestandtheile des Körpers entwickeln.

Der fleischessende Mensch athmet, wie das fleischfressende Thier auf Kosten der Materien, die durch die Umsetzung seiner Organe entstanden sind, und ähnlich wie der Löwe, der Tiger, die Hyäne in den Kasten unserer Menagerien, durch unaufhörliche Bewegung den Umsatz ihrer Gebilde beschleunigen müssen, um den zur Respiration nöthigen Stoff zu erzeugen, muss sich der Indianer, des nämlichen Zweckes wegen, den grössten Anstrengungen und mühevollsten Beschwerden unterziehen; er muss Kraft verbrauchen, lediglich um Stoff zum Athmen zu schaffen.

Die Vergleichung der Zusammensetzung des Urins der fleisch- und pflanzenfressenden Thiere zeigt auf eine evidente Weise, dass der Akt der Umsetzung der Gebilde in beiden in der Zeit und Form verschieden ist.

Der Harn der fleischfressenden Thiere ist sauer, wir haben darin alkalische Basen mit Harnsäure, mit Phosphorsäure und Schwefelsäure vereinigt. Wir wissen genau, aus welcher Quelle diese beiden Säuren stammen. Alle Gebilde, bis auf Zellen und Membranen, enthalten Phosphorsäure und Schwefel, der durch den Sauerstoff des arteriellen Blutes in Schwefelsäure verwandelt wird. In den verschiedenen Flüssigkeiten des Thierkörpers finden wir nur Spuren von phosphorsauren oder schwefelsauren Salzen, aber in dem Harne finden wir beide in reichlicher Menge. Es ist klar, sie stammen beide von dem Phosphor und Schwefel der Gebilde, die sich umgesetzt haben; sie gelangen als lösliche Salze in das venöse Blut und werden bei ihrem Durchgange durch die Nieren davon geschieden.

Der Harn der grasfressenden Thiere ist alkalisch; er enthält kohlensaures Alkali in überwiegender Menge und eine so geringe Menge von phosphorsaurem Alkali, dass sie von den meisten Beobachtern übersehen worden ist. Der Mangel, oder wenn man will die Abwesenheit der phosphorsauren Alkalien in dem Harne der grasfressenden Thiere zeigt offenbar, wie langsam die Gebilde in dieser Thierklasse sich umsetzen.

Die Phosphorsäure, welche in Folge der Umsetzung der Gebilde in der Form von löslichem phosphorsauren Alkali erzeugt wird, kehrt offenbar bei diesen Thieren in den Organismus zurück, der sie zur Bildung der Gehirn- und Nervensubstanz nicht entbehren kann.

Bei den pflanzenfressenden Thieren, die eine verhältnissmässig so kleine Quantität von Phosphor oder phosphorsauren Salzen geniessen, sammelt der Organismus offenbar alle durch die Umsetzung der Gebilde erzeugten löslichen phosphorsauren Salze, und verwendet sie zur Ausbildung der Knochen

und der phosphorhaltigen Bestandtheile des Gehirns; die Secretionsorgane scheiden sie von dem Blute nicht ab. Ihre Excremente enthalten nur unlösliche phosphorsaure Erden.

Vergleichen wir die Fettbildung im Thierkörper, die Fähigkeit der Zunahme an Masse, die Kraft der Assimilation in den gras- und fleischfressenden Thieren, so führen die gewöhnlichsten Beobachtungen auf einen grossen Unterschied.

Eine Spinne, welche mit dem grössten Heisshunger das Blut der ersten Fliege aussaugt, wird durch die zweite und dritte Fliege in ihrer Ruhe nicht gestört; eine Katze frisst die erste, vielleicht die zweite Maus, und wenn sie auch die dritte tödtet, sie wird von ihr nicht verzehrt. Ganz ähnliche Beobachtungen hat man an Löwen und Tigern gemacht; sie verzehren ihre Beute erst dann, wenn sich in ihnen das Bedürfniss des Hungers regt. Zur blossen Erhaltung bedürfen die fleischfressenden Thiere an sich einer geringeren Menge von Nahrung schon deshalb, weil ihre Haut keine Schweissporen hat, weil sie also bei gleichem Volum weit weniger Wärme verlieren, als die Grasfresser, welche die verlorne Wärme durch die Nahrung ersetzen müssen.

Wie ganz anders zeigt sich die Stärke und Intensität des vegetativen Lebens bei den pflanzenfressenden Thieren! Ein Schaf, eine Kuh auf der Weide, sie fressen mit geringer Unterbrechung, so lange die Sonne am Himmel steht. Ihr Organismus besitzt die Fähigkeit, alle Nahrung, die sie mehr geniessen, in Bestandtheile ihres Körpers zu verwandeln.

Alles Blut, was mehr erzeugt wird, als zum Ersatz an verbrauchtem Stoffe erforderlich ist, es wird zur Zelle und Muskelfaser; das pflanzenfressende Thier wird bei gesteigerter Nahrung fleischig oder feist, während das Fleisch des fleischfressenden ungeniessbar, zähe und sehnenartig bleibt.

Denken wir uns nur einen Hirsch, ein Reh oder einen Hasen, welche ähnliche Nahrungsmittel geniessen, wie das Rindvieh oder Schaf, so ist es evident, dass bei Ueberfluss an Nahrung, ihre Zunahme an Masse (ihr Feistwerden) abhängig ist, von der Menge des genossenen Pflanzenalbumins, -Fibrins oder -Caseins. Bei einer freien ungehinderten Bewegung nehmen sie Sauerstoff genug auf, um den Kohlenstoff des genossenen Gummis, des Amylons, des Zuckers und überhaupt aller löslichen stickstofffreien Nahrungsmittel, verschwinden zu machen.

Ganz anders stellt sich dieses Verhältniss bei unsern Hausthieren, wenn wir bei reichlicher Nahrung die Abkühlung und Exhalationsprocesse hindern, wenn wir sie in unsern Ställen füttern, wo die freie Bewegung unterdrückt ist.

Das Thier, welches den Stall nicht verlässt, frisst und ruht blos, um zu verdauen, es nimmt in der Form von stickstoffhaltigen Stoffen weit mehr

Nahrung auf, als es zur Reproduction bedarf, und in gleicher Zeit mit diesen, geniesst es weit mehr stickstofffreie Substanzen, als zur Unterhaltung des Respirationsprocesses und zum Ersatze an verlorner Wärme nöthig sind. Mangel an Bewegung und Abkühlung ist aber gleichbedeutend einem Mangel an Zufuhr von Sauerstoff. Nur ein kleiner Theil des Ueberschusses von Kohlenstoff tritt aus dem Körper bei Pferden und dem Rindvieh in der Form von Hippursäure aus, alles übrige wird zur Erzeugung einer Materie verwendet, die sich nur in kleinen Quantitäten als Bestandtheil der Nerven und des Gehirns vorfindet. Das Fleisch der wilden Thiere ist fettlos, die Hausthiere dagegen bedecken sich bei der Mästung mit Fett. Lassen wir das fette Thier in freier Luft sich bewegen oder schwere Lasten ziehen, so verschwindet wieder das Fett.

Ein Schwein wird bei Mästung mit stickstoffreichen Nahrungsmitteln feist; bei Kartoffel- (Amylon-) Fütterung erhält es wenig Fleisch, aber eine Decke von Speck. Die Milch einer Kuh, welche bei Stall-Fütterung eine reichliche Menge Butter enthält, wird auf freier Weide an Käsestoff reicher und an Fett und Milchzucker in dem nämlichen Verhältnisse ärmer. Durch Bier und amylonhaltige Nahrung wächst der Buttergehalt der Frauenmilch; Fleischnahrung giebt weniger, aber an Käsestoff reichere Milch.

Vergleichen wir die Zusammensetzung des Milchzuckers, des Amylons und der andern Zuckerarten mit denen des Hammeltalges, Ochsentalges, Menschenfettes, so finden wir, dass sie einerlei Verhältniss Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten und lediglich in dem Gehalte von Sauerstoff von einander abweichen.

Es ist hieraus klar, dass durch ein einfaches Austreten von Sauerstoff, Amylon, Zucker und Gummi übergehen können in Fett, oder wenn man will in einen Körper, welcher genau die Zusammensetzung des Fettes besitzt. Nehmen wir in der That von der Formel des Amylon 9 Atome Sauerstoff hinweg, so haben wir in 100 Theilen 79,4 C, 10,8 H, 9,8 O. Die nächste empirische Formel des Fettes ist C_{11} H_{20} O; sie giebt in 100 Theilen: 78,9 C, 11,6 H, 9,5 O. Nach dieser Formel würden sich von dem Amylon, die Elemente von 1 At. Kohlensäure und 7 Atome Sauerstoff getrennt haben. Mit diesen beiden Formeln stimmt aber sehr nahe die von allen verseifbaren fetten Körpern überein.

Nehmen wir von drei Atomen Milchzucker C_{36} H_{72} O_{36} die Elemente hinweg von 8 Atomen Wasser, und lassen wir 27 Atome Sauerstoff austreten, so haben wir C_{36} H_{64} O, eine Formel, welche ein genauer Ausdruck ist, für die Zusammensetzung des Cholesterins.

Die chemische Analyse giebt auf die bestimmteste Weise zu erkennen, dass in den Nahrungsmitteln, die ein Thier verzehrt, sich eine gewisse

Menge Kohlenstoff und Sauerstoff befinden, die in Aequivalenten ausgedrückt, folgende Reihe bilden.

Im Pflanzenfibrin, -Albumin, -Casein sind enthalten			auf	120	Aeq.	Kohlenstoff	36	Aeq. Sauerstoff
Im Amylon	„	„	„	120	„	„	100	„ „
Im Rohrzucker	„	„	„	120	„	„	110	„ „
Im Traubenzucker	„	„	„	120	„	„	140	„ „
Im Gummi	„	„	„	120	„	„	110	„ „
Im Milchzucker	„	„	„	120	„	„	120	„ „

Nun sind aber in allen fetten Substanzen im Mittel auf 120 Aeq. Kohlenstoff nur 10 Aeq. Sauerstoff enthalten.

Da nun der Kohlenstoff der fetten Bestandtheile des Thierkörpers von den Nahrungsmitteln stammt, indem es keine andere Quelle giebt, die ihn liefern könnte, so ist klar, in der Voraussetzung, das Fett entstehe aus Albumin, Fibrin oder Casein, dass für je 120 Aeq. Kohlenstoff, die sich als Fett abgelagert haben, 26 Aeq. Sauerstoff von den Bestandtheilen dieser Nahrungsmittel austreten müssen, es ist ferner klar, dass, wenn wir annehmen, das Fett entstehe aus Amylon, so müssen 90 Aeq., aus Zucker 100, und aus Milchzucker 110 Aeq. Sauerstoff abgeschieden werden.

Es giebt also nur einen einzigen Weg, auf welchem die Fettbildung im Thierkörper möglich ist, und dieser ist absolut der nämliche, auf welchem die Fettbildung in den Pflanzen vor sich geht, es ist eine Scheidnng und Trennung des Sauerstoffs von den Bestandtheilen der Nahrungsmittel.

Der Kohlenstoff, den wir in den Samen und Früchten der Pflanzen in der Form von Oel und Fett abgelagert finden, er war früher ein Bestandtheil der Atmosphäre, er wurde als Kohlensäure von der Pflanze aufgenommen. Sein Uebergang in Fett wurde unter Mitwirkung des Lichtes durch die vegetative Lebensthätigkeit bewirkt, der grösste Theil des Sauerstoffs dieser Kohlensäure kehrte als Sauerstoffgas in die Luft zurück.

Im Gegensatze zu dieser Lebensäusserung in der Pflanze wissen wir, dass der Thierorganismus Sauerstoff aus der Luft aufsaugt und dass dieser Sauerstoff in der Form einer Kohlenstoff- oder Wasserstoffverbindung wieder austritt, wir wissen, dass durch den Akt der Bildung von Kohlensäure und Wasser, die constante Temperatur des Körpers hervorgebracht wird, dass ein Oxydationsprocess die einzige und Hauptquelle der animalischen Wärme ist.

Mag das Fett in Folge einer Zersetzung des Fibrins oder Albumins, der Hauptbestandtheile des Blutes gebildet werden, mag es aus Amylon, aus Zucker, aus Gummi oder Milchzucker entstehen, das Resultat der Zersetzung muss begleitet sein von einer Ausscheidung des Sauerstoffs von den Bestand-

theilen dieser Nahrungsmittel, aber dieser Sauerstoff tritt nicht als Sauerstoffgas aus dem Thierkörper aus, eben weil er in dem Organismus selbst Stoffe vorfindet, welche die Fähigkeit haben, eine Verbindung mit ihm einzugehen; er tritt in der nämlichen Form aus, wie der durch Lunge und Haut aus der Luft aufgenommene Sauerstoff.

Die Erzeugung von Fett beruht auf einem Mangel an Sauerstoff, allein in ihr selbst öffnet sich dem Organismus eine Quelle von Sauerstoff, eine neue Ursache der Wärmeerzeugung. Der in Folge der Fettbildung freiwerdende Sauerstoff tritt aus dem Körper als eine Kohlenstoff- oder Wasserstoffverbindung aus, mag nun dieser Kohlenstoff oder Wasserstoff von der Substanz selbst, die auch den Sauerstoff zuführte, oder mag er von einer andern Verbindung genommen worden sein, es muss durch diese Kohlensäure- oder Wasserbildung ebensoviel Wärme entwickelt werden, wie wenn wir eine gleiche Menge Kohlenstoff oder Wasserstoff in der Luft oder im Sauerstoffgas verbrannt hätten.

Wir kennen nun eine grosse Anzahl von Umsetzungsprocessen ähnlicher Art, wo sich die Elemente der Kohlensäure und des Wassers von gewissen vorhandenen Verbindungen trennen, und wir wissen mit Bestimmtheit, dass alle diese Zersetzungsweisen begleitet sind von einer Wärmeentwickelung, gerade so, wie wenn sich Kohlenstoff und Wasserstoff direct mit Sauerstoff verbinden. Ein solches Austreten von Kohlensäure haben wir in allen Gährungs- und Fäulnissprocessen, sie sind ohne Ausnahme begleitet von einer Entwickelung von Wärme.

Die Fettbildung, mit bekannten analogen Erscheinungen der Trennung von Sauerstoff verglichen, ist demnach von einer Wärmeentwickelung begleitet; sie ersetzt dem thierischen Körper eine gewisse Menge des zu den vitalen Processen unentbehrlichen atmosphärischen Sauerstoffs und zwar in allen denjenigen Fällen, wo der durch Haut und Lunge eingeathmete Sauerstoff nicht hinreicht, um den vorhandenen und dazu geeigneten Kohlenstoff in Kohlensäure zu verwandlen.

Dieser Ueberschuss von Kohlenstoff, welcher in dem Körper zu einem Bestandtheile der Organe nicht verwendet werden kann, lagert sich in der Form von Talg oder Oel in Zellen ab und die Bildung dieses Fettes erklärt, woher es kommt, dass in manchen Fällen der in der Form von Kohlensäure oder Wasserdampf ausgeathmete Sauerstoff mehr beträgt, wie das Sauerstoffgas, was in dem Athmungsprocesse aufgenommen wurde.

In jedem Momente des Lebens eines Thieres tritt Fettbildung ein, wo ein Missverhältniss zwischen dem durch die Nahrung zugeführten Kohlenstoff und dem eingeathmeten Sauerstoff Statt hat.

Nach dem Vorgehenden lassen sich die Nahrungsmittel der Menschen eintheilen in zwei Klassen: in stickstoffhaltige und in stickstofffreie. Die ersteren besitzen die Fähigkeit, in Blut überzugehen, den andern geht diese Eigenschaft ab.

Aus den Nahrungsmitteln, welche sich zur Blutbildung eignen, entstehen die Bestandtheile der Organe, die andern dienen im normalen Zustande der Gesundheit zur Unterhaltung des Respirationsprocesses. Die stickstoffhaltigen bezeichnen wir als plastische Nahrungsmittel, die stickstofffreien nennen wir Respirationsmittel.

Plastische Nahrungsmittel sind:	Respirationsmittel sind:
Pflanzenfibrin	Fett
Pflanzenalbumin	Amylon
Pflanzencasein	Gummi
Fleisch und Blut der Thiere	die Zuckerarten
	Pectin
	Bassorin etc.
	Wein
	Bier
	Branntwein.

Der Thierorganismus besitzt unstreitig die Kraft, aus den Bestandtheilen seines Blutes, die Substanz seiner Membranen und Zellen, der Nerven und des Gehirns, die organischen Bestandtheile der Rippen, Knorpel und Knochen zu erzeugen, allein sein Blut selbst muss ihm, bis auf die Form fertig gebildet dargeboten werden, und wenn diess nicht geschieht, so ist damit der Blutbildung und dem Leben eine Grenze gesetzt.

Von diesem Gesichtspunkte aufgefasst, ist es leicht erklärlich, woher es kommt, dass die leimgebenden Gebilde, die Gallerte der Knochen und Häute, zur Ernährung und zur Unterhaltung des Lebensprocesses sich nicht eignen, denn ihre Zusammensetzung ist ungleich der des Fibrins und Albumins im Blute. Diess will natürlich nichts anders sagen, als dass die Organe in dem Thierkörper, welche die Blutbildung vermitteln, die Kraft nicht besitzen, um eine Metamorphose in der Anordnung der Elemente der Gallerte (Leim- und Chondrin-gebenden Gebilde) zu bewirken.

Auf der andern Seite sehen wir, dass von einem Knochen, den ein Hund verschluckt hat, nur die Knochenerde wieder abgeht, dass die Gallerte in seinem Körper völlig verschwunden ist, die nämliche Beobachtung machen wir an Menschen, die als Nahrungsmittel verhältnissmässig mehr Gallerte (in Fleischbrühe) als wie andere Stoffe geniessen, dass sie weder in dem

Urine, noch in den Faeces austritt, sie hat also offenbar eine Veränderung erlitten, und in dem Körper zu gewissen Zwecken gedient. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLI. S. 241 — 285).*

Untersuchungen über die Kakodylreihe, von Bunsen.

(Fortsetzung von S. 54 des vorigen Jahrgangs.)

15. Parakakodyloxyd. Diese dem Kakodyloxyd isomere Verbindung entsteht neben Kakodylsäure durch directe Oxydation der reinen Cadet'schen Flüssigkeit. Lässt man die Luft so langsam hinzutreten, dass die frei werdende Wärme in dem Maasse, als sie entsteht, von den umgebenden Körpern abgeführt wird, so erhält man eine syrupartige, mit Krystallen von Kakodylsäure erfüllte Masse, die sich in dem Verhältnisse schwieriger mit dem Sauerstoffe verbindet, als die Krystalle an Menge zunehmen. Selbst wenn man die Flüssigkeit bis 70° erhitzt, und mehrere Tage lang einen ununterbrochenen Strom Sauerstoff hindurch leitet, gelingt es nicht, sie ganz in diese Krystalle zu verwandeln. Löst man die erhaltene zähe Masse in Wasser auf und unterwirft dieselbe der Destillation, so geht zuerst nach Alkarsin riechendes Wasser, und darauf, wenn die Temperatur bis ungefähr 120° C. gestiegen ist, eine ölartige, in Wasser sehr schwer lösliche Flüssigkeit über, die über Aetzbaryt getrocknet und bei Ausschluss der Luft der Destillation unterworfen, das reine Parakakodyloxyd darstellt. Unterbricht man die Destillation, bevor die Temperatur von 135° C. erreicht ist, so bleibt, ausser einer unwesentlichen Menge arseniger Säure, nur Kakodylsäure zurück, die mit etwas Parakakodyloxyd verunreinigt ist, und durch einfaches Pressen zwischen Löschpapier schon ziemlich rein erhalten werden kann.

Die Bildung des Parakakodyloxyds und die dieselbe begleitenden Erscheinungen erklären sich leicht daraus, dass die durch directe Oxydation gebildete Kakodylsäure mit dem Oxyde zu einer salzartigen Verbindung zusammentritt, die im Wasser löslich ist, kräftiger der Oxydation widersteht und bei 130° C. wieder in ihre Bestandtheile zerfällt. Dabei scheint es weder die Gegenwart der Kakodylsäure, noch die erhöhte Temperatur zu sein, welche die Umwandlung des Oxyds in die isomere Modification bedingt; denn unterwirft man phosphorsaures Kakodyloxyd, welches ebenfalls in der Nähe von 130° C. zersetzt wird, der Destillation, so erhält man das selbstentzündliche Oxyd in allen seinen Eigenschaften unverändert wieder. Die zur Analyse verwandte Substanz wurde durch eine zweimalige Darstellung

erhalten. Bei der ersten stieg der Kochpunkt der kakodylsäurehaltigen Flüssigkeit bis 150° C., bei der zweiten nur bis 120° C.

Bei der durch Verbrennung mit Zinkoxyd bewirkten Arsenikbestimmung, zu der 0,38 Substanz verwandt wurden, fand ein kleiner Verlust Statt.

C	21,40	21,38	21,87	21,90	4	21,52
H	5,36	5,34	4,38	5,41	12	5,27
As	63,03	73,28	72,75	72,69	2	66,17
O	„				1	7,04
		100,00	100,00	100,00		100,00

Man sieht, dass dieselbe vollkommen mit der des Kakodyloxyds übereinstimmt. Dessenungeachtet weicht die Verbindung in ihren Eigenschaften wesentlich von diesem ab. Sie bildet zwar eine wasserhelle, ölartige, dem Alkarsin ähnliche Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch besitzt, und in ihrem Verhalten gegen Auflösungsmittel dem Kakodyloxyd fast ganz gleich kommt, unterscheidet sich aber von demselben wesentlich dadurch, dass sie an der Luft nicht im mindesten raucht, und dabei nur sehr schwierig ohne merkliche Erhitzung in Kakodylsäure übergeht. Ihre Dämpfe bei 50° C. bis 70° C. mit atmosphärischer Luft gemengt, explodiren auf das heftigste. Es ist dem Verf. nicht gelungen, zwischen den Verbindungen dieses Stoffes und denen der entzündlichen Modification eine Verschiedenheit zu entdecken. B. war daher anfangs geneigt, die nicht entzündliche Modification für das reine Oxyd, und die entzündliche für denselben Körper, verunreinigt mit einer kleinen Menge des freien Radicals, zu halten. Allein das Verhalten der Substanz gegen Cyanquecksilber deutet auf einen tiefer liegenden Unterschied hin. Man beobachtet dabei eine Zersetzung, die durchaus von der verschieden ist, welche das Alkarsin zeigt. Es entsteht nämlich statt des Cyankakodyls eine braune pulverförmige Substanz, die dem Paracyan im Aeussern gleicht, und einen Geruch nach getrockneten Morcheln besitzt.

Es ist schwer, einen zureichenden Grund für diese Isomerie anzugeben, über die sich nur Vermuthungen aufstellen lassen, unter welchen die Annahme, dass die fragliche Substanz das Hydrat einer Verbindung von der Form $C_4 H_{10} As_2$ ist, auf den ersten Blick einige Wahrscheinlichkeit für sich hat. Denn diese Verbindung $C_4 H_{10} As_2$ scheint in der That für sich bestehen zu können. Sie bildet sich bei der Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Chlorkakodyl. Es entsteht dabei Chlorkalium und eine mit concentrirter Aetzkalilösung nicht mischbare Flüssigkeit; die indessen selbst durch wiederholte Behandlung mit Aetzkali und nachherige fractionirte Destillation nicht völlig von Alkohol befreit werden kann. Offenbar beruht ihre Ent-

stehung auf derselben Zersetzungserscheinung, welche die Bildung des Chloracetyls aus dem Chlorelayl bedingt. Nach dem Entwässern bildet dieser Körper ein wasserhelles, höchst dünnflüssiges, widerlich ätherartig nach Alkarsin riechendes Liquidum, welches dem Aethyloxyd an Flüchtigkeit fast nicht nachsteht und mit Alkohol und Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist. Es bleibt aber auf der anderen Seite unerklärlich, dass die Verbindung $C_4 H_{10} As_2$ weder bei Behandlung mit starken Säuren abgeschieden, noch bei der Auflösung in Wasser wieder in das unlösliche Hydrat verwandelt wird.

16. Salpetersaures Silberoxyd-Kakodyloxyd. Löst man Kakodyloxyd in kalter Salpetersäure unter sorgfältiger Vermeidung einer Erhitzung auf, so erhält man ein schwach gelblich gefärbtes dickflüssiges Liquidum, welches erst bei dem Erhitzen unter lebhafter Gasentwickelung in Kakodylsäure übergeht. Salpetersaures Silberoxyd bringt in dieser, mit Wasser verdünnten, kalt erhaltenen Lösung einen reichlichen, weissen, körnigen, schnell zu Boden sinkenden Niederschlag hervor, der leicht durch wiederholte Decantation mit kaltem, luftfreiem Wasser ausgewaschen werden kann. Dieser Niederschlag wird in Berührung mit organischen Körpern, so wie an der Luft und im Lichte zersetzt, und nimmt dabei eine gelbliche und zuletzt braune Farbe an. Im reinen Zustande bildet derselbe ein dem *Cremor tartari* ähnliches, zwiebelartig riechendes Pulver, das, unter der Loupe betrachtet, aus demantglänzenden regulären Octaëdern mit den Flächen des Würfels und Rhombendodekaëders, und aus den bei dem Alaun so häufig auftretenden Octaëdersegmenten besteht. Kalte Salpetersäure löst den Stoff nicht auf, erwärmte dagegen bewirkt eine rasche Oxydation. Mit salpetersaurem Silberoxyde gekocht, tritt unter Abscheidung eines Metallspiegels Reduction ein. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure lässt er sich bis 90° C. unverändert, und ohne Wasser auszugeben, erhitzen, nimmt darüber hinaus eine bräunliche Färbung an, und explodirt bei 100° C. unter Entzündung der sich dabei bildenden stinkenden Zersetzungsprodukte.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

C	14,50	14,46	13,82	12	14,35
H	3,57	3,61	3,44	36	3,52
As	45,54	„	„	6	44,13
N	2,89	„	„	2	2,77
Ag	21,49	22,00	„	1	21,15
O	12,01	„	„	9	14,04
	100,00				100,00

Es ergiebt sich daher, dass die Verbindung aus 3 At. Kakodyloxyd, 1 At. Silberoxyd und 1 At. Salpetersäure besteht. Die Bildung derselben

in einer sauren Flüssigkeit bewetst, dass sie nicht nach Art der basischen Salze zusammengesetzt sein kann. Will man daher diesem organischen Oxyde nicht die Rolle vindiciren, welche das Krystallwasser in den Salzen spielt, so bleibt nichts anderes übrig, als das fragliche Oxyd mit der Salpetersäure zu einer copulirten Doppelsäure, oder mit dem Silberoxyd zu einer entsprechenden Doppelbase als vereinigt sich vorzustellen, nämlich: $AgO + 3 KdO, N_2 O_5$ oder $AgO, 3 KdO + N_2 O_5$. Der Verf. wird in der Folge Gelegenheit haben, eine ganze Reihe derartiger Stoffe zu beschreiben, welche aus der Copulirung des Platinoxyduls mit Kakodyloxyd hervorgehen, und in denen nicht nur die Sättigungscapacität der Basen, sondern auch ihre Fähigkeit von Reagenzien angezeigt zu werden, gänzlich verloren geht.

17. Chlorkakodyl - Kupfer. Das Chlorkakodyl kann sich mit metallischen Chlorverbindungen zu Doppelchlorüren vereinigen, in welchen es wie das Chlorammonium im Platinsalmiak den elektronegativen Bestandtheil ausmacht. Die Zahl dieser Verbindungen scheint sehr gross zu sein. Allein ihre Unbeständigkeit legt der Untersuchung Hindernisse in den Weg, welche fast unüberwindlich sind. Der einzige Stoff, den B. bisher in einem zur Analyse hinlänglichen Grade der Reinheit hat erhalten können, ist das Chlorkakodylkupfer. Es bildet sich bei dem Vermischen einer alkoholischen Lösung von Kakodyloxyd mit einer Auflösung von reinem Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure. Der dabei entstehende voluminöse, breiige weisse Niederschlag wird, um eine Ausscheidung von freiem Kupferchlorür zu verhindern, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, und eine Zeit lang in einer Reibschaale zerrieben, wodurch die vollständige Verbindung des ausgeschiedenen und von dem Niederschlage umhüllten Chlorkakodyls mit dem Kupferchlorür befördert wird. Man wäscht den Niederschlag zuerst mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, dann mit verdünnter, und endlich mit Wasser bei völligem Ausschlusse der Luft so schnell als möglich aus. Um die Berührung mit der Luft möglichst zu vermeiden, presst man denselben noch feucht zwischen Druckpapier und trocknet ihn im luftleeren Raume. Setzt man das Auswaschen zu lange fort, so wird er zersetzt, und endlich ganz aufgelöst.

In reinem Zustande bildet der Körper ein weisses, körniges, kakodylartig riechendes Pulver, das durch eine angehende Zersetzung gelblich gefärbt zu sein pflegt. An der Luft färbt es sich grün unter Bildung von Kupferchlorid und stinkenden, arsenikalischen Produkten. In Alkohol und Aether ist die Substanz unlöslich, bei dem Kochen mit Wasser wird sie zersetzt. Bei dem Erhitzen für sich entweicht mit grüner Flamme verbrennendes Chlorkakodyl, während Kupferchlorür zurückbleibt. Es besteht aus:

C	9,68	9,74	4	10,20
H	2,62	2,58	12	2,49
As	„	„	2	31,36
Cl	12,44	„	2	14,77
$Cu_2 Cl_2$	40,49	„	1	41,18
				100,00

B. glaubt schon hier das merkwürdige Verhalten nicht unerwähnt lassen zu dürfen, welches das Chlorkakodyl bei dem Vermischen mit einer Platinchloridlösung zeigt. Es entsteht dabei ein reichlicher ziegelrother Niederschlag, der, wenn man von dem oben betrachteten Stoffe einen Rückschluss wagen darf, aus einer Verbindung von Chlorplatin mit Chlorkakodyl besteht. Dieser Niederschlag erleidet bei dem Auswaschen oder bei dem Kochen mit Wasser eine sehr merkwürdige Metamorphose, indem er sich zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit auflöst, in welcher das Kakodyl und das Platin durch ihre gewöhnlichen Reagenzien nicht mehr nachgewiesen werden können, und aus der bei dem Abkühlen oder Abdampfen eine farblose, in grossen Nadeln krystallisirende, sehr beständige Verbindung anschiesst. Dieser Stoff, welcher über die Theorie der copulirten Basen ein neues Licht verbreitet, entspricht den Reiset'schen Platinverbindungen, nur dass das Ammonium durch Kakodyl darin ersetzt ist. Er enthält ein platinhaltiges Radical, das mit Chlor, Brom, Jod, Cyan etc. zusammentritt, und mit Sauerstoff eine salzfähige Basis bildet, welche sich mit den Säuren zu krystallisirbaren Salzen vereinigt.

18. Das Radical der Kakodylreihe. Mehrere der Kakodylverbindungen besitzen die merkwürdige Fähigkeit, durch Metalle unter Abscheidung des unzersetzten Radicals reducirt zu werden. Man darf nur einige Tropfen Schwefelkakodyl in einer gekrümmten Glocke über Quecksilber bis 200° — 300° C. erhitzen, um sich von dieser Thatsache zu überzeugen. Das Metall überzieht sich dabei mit einer schwarzen Schicht von Schwefelquecksilber, ohne dass sich dabei eine gasförmige Substanz bildet. Die in der Glocke zurückbleibende, an der Luft stark rauchende Substanz ist ein Gemenge des unzersetzten Sulfürs mit Kakodyl. Als Darstellungsmethode lässt sich indessen diess Verhalten nicht benutzen, da das Quecksilber erst bei einer Temperatur auf die Schwefelverbindung einwirkt, bei welcher das freie Radical selbst zersetzt zu werden anfängt.

Bromkakodyl verhält sich auf ähnliche Art: es entsteht unter denselben Verhältnissen ein Gemenge von unzersetztem Bromür mit dem Radical. Kocht man die gemengte, stark rauchende, und bisweilen selbst pyrophorische Flüssigkeit mit Wasser, so wird das Bromquecksilber wieder reducirt und Kakodylbromür, das mit den Wasserdämpfen entweicht, gebildet. Auch diese

Reaction geht bei einer zu hohen Temperatur vor sich, als dass man sie zur Darstellung des Radicals benutzen könnte. Diese gelingt dagegen leicht und vollständig durch Digestion des Chlorkakodyls mit den wasserzersetzenden Metallen, besonders mit Zink, Eisen oder Zinn. Bringt man Stanniol oder ein anderes der erwähnten Metalle (am besten Zink) in dünnen Blättchen mit wasserfreiem Chlorkakodyl in Berührung, so findet bei 90° — 100° C. eine vollständige Auflösung desselben Statt, ohne dass man dabei die geringste Spur einer Gasentwickelung bemerkt. Die Auflösung bleibt anfangs hell und durchsichtig, und nimmt erst bei fortgesetztem Auflösen des Metalls eine dunkle und undurchsichtige Beschaffenheit an, bis sie zuletzt bei dem Erkalten zu einer feuchten Salzmasse gesteht, aus der durch Wasser das Chlorzink unter Zurücklassung des flüssigen Kakodyls ausgezogen werden kann.

Die Reduction gelingt am leichtesten mit dünnem Zinkblech, das mit verdünnter Schwefelsäure an der Oberfläche gereinigt, mit Wasser abgewaschen, getrocknet und in gewundene Spänchen zerschnitten ist. Das Chlorkakodyl muss vollkommen oxydfrei sein. Durch dreimalige Digestion des Oxyds mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure erhält man ein reines Produkt, das nicht im geringsten an der Luft raucht. Es wird, ohne destillirt zu werden, einige Tage über Chlorcalcium und Aetzkalk digerirt, um es völlig von Wasser und freier Chlorwasserstoffsäure zu befreien. Um bei dieser Operation den Luftzutritt völlig abzuhalten, was bei diesen pyrophorischen Stoffen unumgänglich nothwendig ist, wendet man am zweckmässigsten ein vor der Lampe geblasenes Röhrchen von der Gestalt Fig. I. an.

Durch die Spitze *a* wird ein Strom wasserfreier Kohlensäure geleitet, bis die Röhre, welche das Gemisch zum Trocknen in der Kugel *c* enthält, von atmosphärischer Luft völlig befreit ist, und dann die beiden Spitzen bei *a* und *b* zugeschmolzen. Man öffnet bei dem Gebrauche der Röhre die Spitze *a*, verbindet sie vermittelst eines Kautschukröhrchens mit einer Handluftpumpe, taucht die dann ebenfalls abgebrochene Spitze *b* in das unter der Säureschicht befindliche Chlorkakodyl, und saugt es in den Apparat auf, welcher nun abermals bei *a* und *b* zugeschmolzen wird. B. wird diesen Apparat der Kürze wegen das

Trockenrohr nennen. Die Reduction und Destillation geschieht am besten in einer auf ähnliche Art mit Kohlensäure gefüllten hermetisch verschlossenen Röhre von der Form wie Fig. II. Die Kugel a dient zum Aufnehmen der zu destillirenden Flüssigkeiten und der Stoffe, über welchen die Destillation oder Digestion vorgenommen werden soll. B. wird sie die Destillationskugel nennen. Die Kugel b vertritt die Stelle einer Vorlage und mag die Recipientenkugel genannt werden.

In die ersterwähnte, das Zink enthaltende Kugel dieses sorgfältig mit Kohlensäure gefüllten Apparats wurde die Chlorverbindung aufgesogen, und, nachdem die offene Spitze mit dem Löthrohre abgeschmolzen, drei Stunden lang einer Temperatur von 100° im Wasserbade ausgesetzt. Die Flüssigkeit nahm, während das Zink mit grosser Leichtigkeit ohne Gasentwickelung sich auflöste, eine etwas dunkle Farbe an, und setzte bei dem Erkalten bis 50° grosse kubische Krystalle ab, die sich bei dem Erwärmen leicht wieder lösten, und wahrscheinlich aus einer Verbindung von Chlorzink mit Chlorkakodyl bestanden. Als keine Einwirkung des Zinks bei 100° mehr Statt fand, war der Inhalt der Kugel in eine weisse trockene Salzmasse verwandelt, welche bei einer Temperaturerhöhung von 110°—120° von neuem zu einem ölartigen Liquidum schmolz.

Der ganze Apparat wurde nun erwärmt, und die Spitze des Recipientenschenkels unter ausgekochtem kalten Wasser geöffnet. Als die Luft durch Erwärmung ausgetrieben, und das Wasser beim Erkalten an ihre Stelle getreten war, wurde die Spitze abermals mit dem Löthrohre verschlossen, und das Wasser durch eine Neigung des Apparats in die Destillationskugel gebracht. Nach einer kurzen Digestion bildete sich eine Chlorzinklösung, während das überschüssige Zink mit reiner Oberfläche zurück blieb, und das Radical als eine ölartige Flüssigkeit am Boden sich ansammelte. Diese Flüssigkeit wurde darauf, nachdem sie in dem beschriebenen kleinen Trockenapparate wieder entwässert war, abermals in eine Destillationsröhre aufgesogen, über reinem Zink zu wiederholten Malen in derselben Röhre digerirt und destillirt, wobei sich noch eine kleine Menge Chlorzink bildete. Das erhaltene Destillat war vollkommen wasserhell. Einer Temperatur von — 6° aus-

gesetzt, erstarrte es fast ganz zu grossen glänzenden prismatischen Krystallen. Als $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit angeschossen war, wurde der noch flüssige Theil in die Destillationskugel zurückgegossen, diese Operation dreimal wiederholt, der Recipientenschenkel abgesprengt und endlich die darin enthaltene Flüssigkeit in zur Analyse geeignete, mit Kohlensäure gefüllte Röhrchen vertheilt. Die Analyse geschah auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd. Das Arsenik setzt sich in schönen Krystallen im hintern Theile des Verbrennungsrohrs auf dem reducirten Kupferoxyde völlig ab, ohne dass sich merkwürdiger Weise dabei eine erhebliche Menge von Arsenikkupfer oder arseniksaurem Kupferoxyd bildete.

Die Zusammensetzung des Radicals ist daher:

C	22,30	22,23	4	23,15
H	5,48	5,33	12	5,67
As	71,29	71,00	2	71,18
O u. Verlust	0,93	1,44		0,00
	100,00	100,00		100,00

Die Leichtigkeit, mit der diesen Versuchen zufolge das Kakodyl durch einfache Stoffe aus seinen Verbindungen abgeschieden werden kann, macht es sehr wahrscheinlich, dass das Oxyd desselben eben sowohl durch Kohle, als durch Wasserstoff bei höherer Temperatur einer Reduction fähig ist. Sowohl die von Dumas, als auch die von Bunsen früher angestellten Analysen der Cadet'schen Flüssigkeit erheben diese Vermuthung fast bis zur Gewissheit, und erklären die Verschiedenheit der erhaltenen Resultate vollkommen.

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Holzkohlenpulver gegen Verbrennungen lobt Dr. Seidel sehr. Man entleert die Blasen mittels feiner Einstiche, schont die Epidermis, streut das Kohlenpulver $\frac{1}{4}$ Zoll dick über die afficirte Stelle hinaus auf und befestigt es durch einen leichten Verband. Wird es nach einigen Stunden feucht, so ersetzt man es durch trocknes. (*Medic. Zeitung.* 1841. *No.* 41).

Frostmittel. In Russland ist bei den Bauern die mit den weichen Theilen getrocknete, und dann mit der innern, im warmen Wasser aufgeweichten Seite aufgeschlagne Rinde ganz reifer Gurken ein übliches Mittel gegen Frostschäden. Dmitriefsky bestätigt die Wirksamkeit desselben. (*Medic. Zeitung* 1841. *No.* 41).

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

18. Juni 1842. №. 26.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Untersuchungen über die Kakodylreihe, von Bunsen.

(Schluss.)

Der Bestimmung der Dampfdichte des abgeschiedenen Radicals stehen keine Schwierigkeiten entgegen, da dasselbe erst bei einer Temperatur zersetzt wird, welche weit über seinem Kochpunkte liegt. Der Versuch ergab: 7,101, die Rechnung giebt $\frac{14,563}{2} = 7,281$

Die Eigenschaften des Radicals sind folgende:

Es bildet ein wasserhelles, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum, das dem Kakodyloxyd im Aeussern sehr ähnlich ist; es riecht wie dieses und übertrifft dasselbe noch an Selbstentzündlichkeit. Ein damit befeuchtetes feines Glasfädchen fängt an der Luft augenblicklich Feuer. Versucht man es, einen Tropfen davon in freier Luft auszugiessen, so findet, noch ehe er sich vom Glase ablöst, eine momentane Entzündung Statt. Bei langsamem Luftzutritte stösst die Substanz dicke weisse Nebel aus, und verwandelt sich unter Aufnahme von Sauerstoff in Kakodyloxyd und Kakodylsäure, je nachdem das Radical oder der Sauerstoff im Ueberschusse vorhanden ist. Ihr Kochpunkt liegt in der Nähe von + 170 C. Bei — 6° C. verwandelt sie sich in grosse Krystalle, welche die Gestalt quadratischer Prismen mit einer gegen die Seitenflächen gerichteten Flächenzone besitzen. Ist die Substanz rein, so gesteht sie endlich vollständig zu einer eisähnlichen Masse, die ähnlich den mit Eis belegten Fensterscheiben das Glas überzieht. In

Sauerstoff verbrennt sie mit blassblauer Flamme zu Wasser, Kohlensäure, und arseniger Säure, welche in Gestalt eines weissen Rauchs aufsteigt. Ist die Luftmenge zur Verbrennung unzureichend, so setzt sich Erytrarsin und eine schwarze Lage stinkenden Arseniks ab. In Chlorgas verbrennt sie mit einer hellern Flamme unter Absatz von Kohle. Mit Salzsäure und metallischem Zinn digerirt, giebt sie neben andern Produkten Erytrarsin, welches auch durch phosphorige Säure, Zinnchlorür und andere starke Reductionsmittel erzeugt zu werden scheint. Rauchende Schwefelsäure löst den Stoff auf, ohne sich zu schwärzen. Es entweicht dabei schon in der Kälte eine grosse Menge schwefliger Säure. Bei der Destillation geht ein angenehm ätherisch riechender Stoff über, der schwefelsaures Aetherol zu sein scheint.

Die ganze Reihe der bisher betrachteten Verbindungen lässt sich auf directem und indirectem Wege daraus wieder zusammensetzen, und die Bedingungen, unter denen dieses geschieht, sind genau dieselben, wie bei den Metallen. Durch unmittelbare Einwirkung von Sauerstoff auf das Radical, so wie durch die meisten Oxydationsmittel, entsteht unter bedeutender Wärmeentwickelung sowohl das Oxyd, als auch die Säure, und aus dem ersteren erhält man unter dem Einflusse der Wasserstoffsäuren die entsprechenden Verbindungen mit Schwefel, Selen, Tellur, Chlor, Jod, Brom und Cyan. Durch Behandlung des auf diese Art erzeugten Chlorürs mit Kupferchlorür, Chlorplatin, Chlorpalladium etc. bilden sich jene merkwürdigen Doppelchlorüre. Das Radical in Salpetersäure aufgelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, giebt eine reichliche Fällung der in regulären Octaëdern krystallisirenden Verbindung, die aus 1 At. Silberoxyd, 3 At. Kakodyloxyd und 1 At. Salpetersäure besteht. Sublimatlösung erzeugt augenblicklich, unter Ausscheidung von Quecksilberchlorür, das in seidenglänzenden Schüppchen krystallisirende Oxydchlorür, das 1 At. Sublimat enthält. Schwefel, in geringer Menge mit dem Radical behandelt, löst sich darin auf und liefert eine wasserhelle Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Kakodylsulfürs besitzt, und namentlich mit Bleioxydlösung Schwefelblei, mit Silbersolution Schwefelsilber, und mit Säuren Schwefelwasserstoff liefert. Auf Zusatz einer grösseren Schwefelmenge entsteht die höhere Verbindungsstufe, welche fest und in Aether löslich ist, aus dem sie in grossen, glänzenden Krystallen angeschossen erhalten werden kann. Chlorwasser, mit dem Radical in Berührung gebracht, verliert augenblicklich seine gelbe Farbe, und seine entfärbenden Eigenschaften. Es entsteht Chlorkakodyl, das, mit Säuren behandelt, Chlorwasserstoffsäure ausgiebt.

Bei der Destillation mit wasserfreiem Chlorzink zerfällt die Substanz in mehrere Verbindungen von verschiedenem Kochpunkte. Um über die Natur dieser Zersetzung Aufschluss zu erhalten, wurde reines Chlorkakodyl in einer

Destillationsröhre so lange mit Zink digerirt, bis die ganze Flüssigkeit in eine weisse Salzmasse verwandelt war. Der Destillationsschenkel wurde darauf bis 200° C. im Oelbade erhitzt, wobei eine wasserhelle Flüssigkeit überdestillirte. Als bei der erwähnten Temperatur nichts mehr überging, wurde die Erhitzung bis zu 220° C. und endlich bis zu 260° C. gesteigert. Es schien bei der Möglichkeit einer mit Gasentwickelung begleiteten Zersetzung zu gefährlich, die Destillation noch weiter fortzusetzen; der Versuch wurde daher hier unterbrochen. Nachdem der Apparat erkaltet, und der Recipientenschenkel abgesprengt war, wobei kein mit bemerkbarem Geräusch verbundenes Entweichen von Gasen Statt fand, liess sich das Destillat leicht in eine neue, mit Zink gefüllte Destillationsröhre aufsaugen, in der es durch fortgesetzte Digestion von den letzten Antheilen Chlor befreit wurde. Die Destillation geschah im Oelbade. Als bei 100° C. nichts mehr überging, wurde der Recipientenschenkel abgesprengt, sein Inhalt (I.) in zur Analyse geeignete, mit Kohlensäure gefüllte Röhrchen unter den früher erwähnten Vorsichtsmaassregeln vertheilt, und die in der darauf ebenfalls abgesprengten Destillationskugel rückständige Flüssigkeit in eine neue Destillationsröhre aufgesogen, zwischen 100°—170° C. destillirt, und das erhaltene Destillat (II.) ebenfalls in Röhrchen vertheilt. Der Rückstand in der Destillationskugel, welcher bei 170° zurückblieb, wurde abermals in einem dritten Apparate destillirt, und lieferte zwischen 170° C. und 200° C. ein Destillat (III.), ohne einen bemerkbaren Rückstand zu hinterlassen. Alle drei Destillate waren wasserhell, ätherartig und dünnflüssig. Sie zeigten sich frei von Chlor. Das erste war kaum selbstentzündlich, besass einen mehr ätherartigen Geruch, und blieb bei — 18° noch vollkommen flüssig. Die beiden letzten dagegen, welche einen hohen Grad von Selbstentzündlichkeit zeigten, setzten bei — 8° grosse prismatische Krystalle von Kakodyl ab. Mit Sublimat geprüft, zeigte das erste Destillat nur einen geringen, die beiden letzten aber einen bedeutenden Gehalt von Kakodyl.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	I.		II.		III.	
C	28,95	4	26,31	4	19,88	4
H	7,26	12,2	6,46	12	4,82	12,2
As	64,31	1,3	67,15	1,7	75,53	2,5
	100,52		99,92		100,23	

Es geht aus diesen Analysen hervor, dass das Radical bei der Destillation mit Chlorzink eine katalytische Zersetzung erleidet, durch die es in mehrere Verbindungen zerfällt, welche entweder aus einem Gemenge flüssiger Kohlenwasserstoffe mit mehreren dem Kakodyl analog zusammengesetzten,

ader eine andere Proportion Arsenik enthaltenden Substanzen, oder aus demselben Kohlenwasserstoffe mit verschiedenen Mengen Arsenik verbunden bestehen.

Das Kakodyl erleidet bei einer Temperatur von ungefähr 400° C. bis 500° C. eine neue Zersetzung.

Erhitzt man dasselbe oder das oben erwähnte Gemenge seiner Zersetzungsprodukte in einer gekrümmten Glocke über Quecksilber, so zerfällt das Gas dieser Stoffe bei einer nicht sehr hoch über dem Kochpunkte des Quecksilbers liegenden Temperatur in metallisches Arsenik und in ein Gemenge von Kohlenwasserstoffverbindungen, ohne dass sich eine Spur von Kohle abscheidet. Das auf diese Art erhaltene Gasgemenge verbrennt mit bunter, leuchtender Flamme unter Absatz eines leichten Anflugs von Arsenik, der sich als ein kaum bemerkbarer Metallspiegel an das Glas anlegt. Eine Lösung von Kupfervitriol und salpetersaurem Quecksilberoxydul wirkt nicht auf dasselbe, selbst wenn man es Tage lang damit in Berührung lässt. Mit Chlor über Wasser gemischt, entzündet sich das Gas wie Phosphorwasserstoff und verbrennt unter Absatz von Kohle mit einer feuerrothen Flamme.

Mit Sauerstoff gemengt und durch den elektrischen Funken entzündet, explodirt es viel heftiger als Knallgas, und zertrümmert daher gewöhnlich die Messröhren. Die eudiometrische Prüfung des bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Gases gab folgendes Resultat:

	I.	II.	berechnet.
Angewandtes Gasvolumen	1,4	1,5	1,5
Verbrannter Sauerstoff	3,5	3,4	3,5
Gebildete Kohlensäure	2,0	2,0	2,0.

Diese Versuche entsprechen genau einer Verbindung, welche in ihrer Zusammensetzung mit einem Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_4\ H_{12}$ übereinkommen würde, nämlich:

4 Vol. Kohlenstoffdampf
12 Vol. Wasserstoff
zu 6 Vol. verdichtet.

Der Verf. hat gefunden, dass die Entzündlichkeit mit Chlor von einer kleinen Menge Kakodyldampf herrührt, welcher sich nur sehr schwierig von dem Gemenge trennen lässt, und der zugleich Ursache des geringen Arsenikspiegels ist, welcher sich bei der Verbrennung des Gases mit Sauerstoffgas an den Wänden des Eudiometers absetzt. Die Natur dieses durch Erhitzen aus dem Kakodyl erhaltenen Gases ergiebt sich aus seinem Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure. Diese absorbirt fast genau $\frac{1}{3}$ desselben und hin-

terlässt ein geruchloses, mit nicht leuchtender blassblauer Flamme verbrennendes Gas, welches im Dunkeln vom Chlor nicht verändert wird, im directen Sonnenlichte aber, genau wie es Melsens für das Grubengas aus essigsauren Salzen und Sümpfen gezeigt hat, zu einem ölartigen, kampherartig riechenden Körper (C_2 Cl_{12}) unter gleichzeitiger Bildung kleiner, weisser, sternförmig gruppirter Krystalle condensirt wird. Bei der eudiometrischen Analyse dieses rückständigen Gases ergab sich in der That, dass es aus reinem Grubengas bestand.

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass der Kohlenwasserstoff C_4 H_{12} bei der Zersetzung des Kakodyls in höherer Temperatur nicht für sich abgeschieden werden kann, sondern unter diesen Umständen sogleich in 2 Vol. Grubengas und 1 Vol. ölbildendes Gas zerfällt.

Während die Abwesenheit des Arsenikwasserstoffs und freien Wasserstoffs auf das Bestimmteste beweist, dass das erstere nicht unter den constituirenden Elementen des Kakodyls zu suchen ist, lässt sich zugleich aus diesen Zersetzungserscheinungen der Schluss ziehen, dass das Radical des Kakodyls, wenn es überhaupt ähnlich wie seine Verbindung, das Kakodyl, für sich bestehen kann, ausserordentlich unbeständig ist, und schon bei einer Temperatur zersetzt wird, welche weit unter der Glühhitze liegt.

19. Erytrarsin. Es ist dem Verf. nicht gelungen, diesen Stoff in grösserer Menge willkürlich hervorzubringen. Er bildet sich als secundäres Produkt bei der Darstellung des Kakodylchlorürs, bald in grösserer, bald in geringerer Menge. Auch setzt er sich aus dem einmal unter Wasser destillirten Kakodyloxyd ab. Bei dem Hindurchleiten der Dämpfe von Kakodyl oder Kakodyloxyd durch schwach erhitzte Röhren, so wie bei der unvollkommenen Verbrennung dieser Stoffe, erzeugt er sich in grösserer Menge, ist aber, auf diesem Wege erhalten, stets mit metallischem Arsenik verunreinigt, von dem er sich nicht trennen lässt. Die zu den nachstehenden Versuchen benutzte Substanz war auf folgende Art erhalten:

Es wurden ungefähr 100 Grm. Kakodyloxyd mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, wobei sich unter Bildung von Kakodylchlorür ein ziegelrother flockiger Niederschlag absetzte, der nach dem Abdestilliren der Chlorverbindung in der Retorte zurückblieb. Der Niederschlag vereinigt sich während der Destillation zu dichteren Massen, die bei zunehmend dichterer Beschaffenheit dunkler werden, und dabei ungefähr dieselben Farbennüancen durchlaufen, welche das Eisenoxyd in fein zertheiltem und dichterem Aggregatzustande zeigt. Durch sechs bis achtmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol wird die Substanz völlig rein und chlorfrei erhalten. Es ist nicht nöthig, bei diesem Auskochen den Luftzutritt abzuhalten, und die Sub-

stanz im luftleeren Raome über Schwefelsäure zu trocknen, um eine langsame Oxydation zu verhüten.

Auf diese Art bereitet, bildet das Erytrarsin eine, in das Stahlblaue spielende, dunkelrothe, fast geruchlose Masse, die nicht die geringste Spur von Krystallisation zeigt. Sie lässt sich leicht zu einem ziegelrothen Pulver zerreiben, das an der Luft nur langsam unter Aufnahme von Sauerstoff, und wie es scheint, unter Bildung von arseniger Säure zersetzt wird, indem es sich mit einem weissen Pulver bedeckt. Diese Zersetzung geht aber erst nach mehrwöchentlicher Berührung mit der Luft vor sich. Alkohol, Aether und Wasser lösen den Stoff nicht auf. Selbst ätzendes Kali ist ohne Einwirkung darauf. In concentrirter, nicht rauchender Salpetersäure dagegen ist er unter Zersetzung leicht auflöslich. Rothe, rauchende Säure bewirkt eine mit Feuererscheinung begleitete Oxydation. An der Luft erhitzt, verbrennt er ohne Rückstand mit einer fahlen Arsenikflamme. In einer Glasröhre erhitzt, stösst er kakodylartig riechende Dämpfe aus, und setzt unter Zurücklassung von Kohle arsenige Säure und einen Arsenikring ab. Die ganze, aus 100 Grm. des Oxyds erhaltene Menge der Substanz betrug nur wenig über 0,5 Grm. Die Analyse ergab:

C	8,58	4	=	305,76	8,73
H	2,08	12	=	74,88	2,14
As	81,56	6	=	2820,24	80,56
O	7,78	3	=	300,00	8,57
	100,00			3500,88	100,00.

Das Atomgewicht dieses Stoffes konnte, da er keine Verbindungen eingeht, nicht auf directem Wege bestimmt werden. Doch lässt sich mit Wahrscheinlichkeit aus den Verhältnissen, unter denen derselbe aus dem Kakodyl und Kakodyloxyde entsteht, folgern, dass die angenommene Zahl die richtige ist. Es wurde gezeigt, dass das Radical der Kakodylverbindungen bei einer der Glühhitze nahe liegenden Temperatur in Arsenik, Grubengas und ölbildendes Gas zerfällt, welche Gase als Zersetzungsprodukte des auf diesem Wege nicht isolirbaren Kohlenwasserstoffs $C_4\ H_{12}$ angesehen werden können. Geht man von diesem Vorgange aus, so ergiebt sich, dass 3 Atome Kakodyloxyd, indem sie 2 Atome $C_4\ H_{12}$ verlieren, 1 Atom Erytrarsin zurücklassen müssen. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XLII. S.* 14—46*)*.

Ueber die in der Butter enthaltenen fetten Säuren, von Bromeis.

Um die frische Maibutter, welche er zur Untersuchung anwandte, von allen Beimischungen, besonders der noch eingeschlossenen Milch zu befreien,

bediente sich der Verf. eines Verfahrens, welches im Allgemeinen schon von Chevreul eingeschlagen war. Die Butter wurde nämlich bei ungefähr 80° C. geschmolzen, hierauf mit heissem Wasser tüchtig umgeschüttelt; das sich bald wieder vom Fette abscheidende Wasser ist anfangs weiss wie Milch, doch durch stetes Erneuern des Wassers und wiederholtes Schütteln hat man bald jede Spur von Milch entfernt, so dass das neu zugegebene Wasser vollkommen klar bleibt. Nach dem Filtriren dieser so gereinigten Butter ist sie sehr klar und nur äusserst schwach gefärbt, indem das Wasser einen grossen Theil des gelben Farbstoffes ausgezogen hatte.

Die erkaltete Butter wurde dann während acht Tagen, anfangs in einer Temperatur über 20° C. und später bei ungefähr 15°, ruhig stehen gelassen, wobei der Talg der Butter in runden, weissen, concentrisch gruppirten, festen Körnern herauskrystallisirt, und nun durch Auspressen zwischen starker Leinwand mittels einer hydraulischen Presse fast vollkommen von allem Oele getrennt werden kann. Nach abermaligem Schmelzen und längeren Stehen des so ausgepressten Talgs, gelang es, noch einen kleinen Theil Oel durch Pressen dem Talge zu entziehen.

Der so gewonnene Talg ist sehr brüchig, weiss, und schmilzt bei 36° C., in Alkohol löst er sich selbst im Sieden nur wenig, dagegen leicht in Aether; durch dreimaliges Umkrystallisiren in einem Gemenge von 2 Theilen Aether und 1 Theil Alkohol, Auspressen und längerm Kochen mit Wasser ist der Talg absolut rein. Sein Schmelzpunkt hatte sich schon nach der zweiten Krystallisation constant auf 48° C. erhöht; vollkommen erkaltet ist er ganz fest, sehr spröde, aber ohne alle krystallinische Textur. Er ist reines Margarin.

I. Margarinsäure. Um die in dem Talge enthaltene feste Säure abzuscheiden, verseifte man ihn mit Kalilauge, was sehr leicht von Statten ging, und zersetzte den recht verdünnten Seifenleim mit verdünnter Schwefelsäure. Die abgeschiedene fette Säure sammelte sich bald auf der sauren Flüssigkeit an und erstarrte schon bei 40° C. zu einer festen Masse.

Ungeachtet das meiste Oel dem Talge durch Auspressen entzogen war, so verbreitete doch die noch zurückgebliebene kleine Menge des Butterfettes (Butter-, Capron- und Caprinsaures Glyceryloxyd) bei der Saponification einen solchen ekelhaften penetranten Geruch nach altem Käse oder faulem Schweisse, dass erst durch viermaliges Auskochen mit frischem Wasser, in welchem die Butter-, Capron- und Caprinsäure löslich sind, dieser den ausgeschiedenen fetten Säuren zu entziehen war.

Um nun die feste Säure von jeder Spur Oelsäure zu befreien, wurde die ganze Masse in kochendem Alkohol aufgelöst und filtrirt; während des

Erkaltens schied sich die feste Säure, ganz wie die Margarinsäure, in grossen, perlmutterglänzenden Schuppen aus.

Um sicher zu sein, dass diese Masse nicht ein Gemenge mehrerer festen fetten Säuren sei, trennte man sorgfältig das zuerst Auskrystallisirende von dem später sich Ausscheidenden und krystallirte jeden Theil fünfmal in Alkohol und einmal in Aether auf die Art um, dass man von dem zuerst Ausgeschiedenen stets wieder das zuerst Auskrystallisirende, dagegen von der andern Menge das zuletzt Anskrystallisirende der weitern Reinigung unterwarf. Hierdurch erhielt man zwei Massen, welche vollkommen identisch erschienen.

Die so aus verschiedenen Buttersorten erhaltene reine Säure, wie deren Verbindungen, gaben bei der Elementar-Analyse nachfolgende, gut übereinstimmende Resultate.

a) Wasserhaltige Säure.

C	75,86	76,37	75,98	75,39	76,28	75,83
H	12,63	12,70	12,40	12,72	12,51	12,36
O	11,51	10,93	11,62	11,89	11,21	11,80
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

b) Silbersalz.

C	54,09
H	8,72
O	6,20
Ag O	30,99
	100,00.

Die hier untersuchte Säure stimmt also nicht nur in ihren physikalischen Eigenschaften, sondern auch in ihrer procentischen und atomistischen Zusammensetzung mit der Margarinsäure vollkommen überein.

c) Bleisalz. — Dieses wurde ebenfalls durch doppelte Zersetzung des Natronsalzes mittels neutralen essigsauren Bleioxyds erhalten. Es ist ein blendend weisses, lockeres Pulver, welches eine ziemlich hohe Temperatur erträgt, ohne zersetzt zu werden; vor dem Verbrennen schmilzt es und bräunt sich. Um bei der Fällung die Bildung von basischen Salzen zu vermeiden, muss man der alkoholischen Auflösung des Natronsalzes einige Tropfen Essigsäure vorher zusetzen.

C	54,61	54,88
H	8,83	8,95
O	6,11	5,72
Pb O	30,45	30,45
	100,00	100,00.

d) Barytsalz. — Es wurde ganz auf dieselbe Weise wie das Bleisalz erhalten, auch ist es im Aeussern diesem vollkommen gleich.

C	61,39
H	9,52
O	6,51
Ba O	22,58
	100,00.

e) Aether. — Man stellte den Aether so dar, dass man 1 Theil der reinen Säure in 4 bis 5 Theilen absoluten Alkohols auflöste und während diese Auflösung nur so stark erwärmt wurde, dass eben alle Margarinsäure gelöst blieb, wurde ein anhaltender Strom trockenen salzsauren Gases so lange hineingeleitet, bis der gebildete Aether sich ausschied. Der so gebildete Aether wurde erst mit Wasser ausgekocht und dann zweimal mit lauwarmem wasserhaltigem Alkohol tüchtig umgeschüttelt, wobei sich zwar eine kleine Menge des Aethers, aber auch alle unvollständig ätherificirte Margarinsäure in dem Alkohol löst; hierauf muss er dann noch zur gänzlichen Entfernung des Alkohols mit Wasser geschüttelt und gekocht werden.

Auf diese Weise gereinigt, ist der Aether vollkommen farblos, fast geruchlos, bei der gewöhnlichen Temperatur fest, schmilzt aber schon bei 21,5° C. und erstarrt krystallinisch. Löst man eine kleine Menge desselben in etwa 40° warmen wasserhaltigem Alkohol gänzlich auf, so dass die Lösung nicht gesättigt ist, und lässt diese dann in einer Temperatur von höchstens + 8° C. langsam erkalten, so scheidet sich der Aether nicht mehr wie früher in kleinen Kügelchen, sondern in schönen spiessförmigen, grossen, fast demantglänzenden Krystallen aus, die man selbst bei Vermeidung äusserer Wärme abfiltriren und auspressen kann, wo sie den Krystallen von frisch abfiltrirtem Cholesterin erstaunend ähnlich sind. Kocht man diese Krystalle zur Entfernung jeder Spur des Alkohols einige Zeit mit Wasser, so hat man ihn so rein, dass er jetzt in Bezug auf die Destillation ganz andere Eigenschaften besitzt, indem er sich nicht mehr, wie der auf die erste Methode bereitete, bei der Destillation zersetzt, sondern sich leicht und vollkommen überdestilliren lässt; denn weder der Schmelzpunkt, noch die weiter unten angeführte procentische Zusammensetzung des Destillats haben eine Aenderung erfahren, und nur eine Beimengung von freier Margarinsäure beraubt ihn dieser Eigenschaft.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gab der krystall. Aether folgende Zahlen:

C	76,95	76,91	76,85	76,83	38	76,82
H	12,76	12,64	12,92	12,90	76	12,74
O	10,29	10,45	10,23	10,27	4	10,44
	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00.

II. Butterölsäure. Das durch Auspressen aus der Butter erhaltene Oel wurde mit Kalilauge zu einem klaren Seifenleime gekocht, dieser dann stark verdünnt und mit Schwefelsäure zersetzt. Die sich abscheidende Oelsäure muss dann, um sie von aller Butter-, Capron- und Caprinsäure zu befreien, mehrmals mit Wasser ausgekocht werden. — Da diese rohe Oelsäure immer noch Margarinsäure enthält, so bediente man sich zu ihrer Reinigung desselben Verfahrens, welches VARRENTRAPP bei der Bereitung der Oelsäure aus Mandelöl, Ochsenfett u. s. w. angewandt hatte. Die Oelsäure wurde nämlich an Bleioxyd gebunden, das gebildete ölsaure Bleioxyd dann durch Aether, worin das margarinsaure Bleioxyd unlöslich ist, von der Margarinsäure getrennt und vom Bleioxyde mittels Salzsäure abgeschieden. Der grösseren Sicherheit wegen wurde diese ganze Operation noch einmal wiederholt.

Nach dem Auskochen mit Wasser ist die Säure vollkommen klar, aber ziemlich stark gelb gefärbt, weshalb man versuchte, sie mittels thierischer Kohle zu entfärben, welches aber nur dann gelingt, wenn man die Oelsäure in 10 bis 12 Theilen gewöhnlichen Alkohols auflöst und längere Zeit mit einer hinreichenden Menge guter Blutkohle kocht. Auf diese Weise wurde etwa eine halbe Unze absolut farbloser Oelsäure erhalten.

Die so mit aller Sorgfalt dargestellte Säure schien aber keineswegs rein zu sein, indem jede neu bereitete Portion bei der Elementaranalyse andere Resultate gab, und sogar ein und dieselbe Säure, je nachdem sie längere oder kürzere Zeit im Wasserbade getrocknet war, variirte sehr in ihrer Zusammensetzung. Die Säure absorbirt nämlich Sauerstoff und verdickt sich dabei. Man fand, dass die Säure, mit Sauerstoff in einer Absorbtionsröhre über Quecksilber abgeschlossen, während 14 Tagen bei einer Temperatur von 15° ihr 20faches Volum Sauerstoff absorbirte, ohne jedoch auch nur eine Spur Kohlensäure oder sichtlich Wasser gebildet zu haben.

Da in der Wärme die Sauerstoffabsorbtion viel heftiger war, so suchte man jetzt bei der möglichst schnellen Darstellung der Oelsäure aus frischer Butter sorgfältig jede Erwärmung, wie den Zutritt der Luft zu vermeiden, weshalb man die Säure nicht mehr im Wasserbade, sondern nur durch längeres Stehen über geschmolzenem Chlorcalcium trocknete. Auf diese Weise gelang es endlich, die Oelsäure aus verschiedenen Buttersorten gleich rein zu erhalten. Ihr specifisches Gewicht ist nach zwei Wägungen 0,904 und 0,905. Bei der Elementaranalyse erhielt man;

C	74,41	74,34	74,29	73,87	73,97	75,06	74,63	74,32	34	=	2598,8	74,55
H	11,96	11,88	11,80	11,58	12,37	11,76	11,87	11,60	62		386,9	11,10
O	13,63	13,78	13,91	14,55	13,66	13,15	13,50	14,08	5		500,0	14.35
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00			3485,7	100,00

Das Barytsalz erhält man sehr leicht, indem man entweder die schnell bereitete caustische Ammoniakseife mit Chlorbarium zersetzt, und den gebildeten Niederschlag so rasch wie möglich mit kaltem Wasser auswäscht, oder die alkoholische Auflösung des von allem kohlensauren Natron befreiten Natronsalzes mit Chlorbarium zersetzt. Der Niederschlag ist vollkommen weiss und sehr locker; in der Wärme backt er zusammen und schmilzt zu einer klaren gelblichen Masse, die nach dem völligen Trocknen und Erkalten sehr spröde und leicht zerreiblich ist, so dass es in seinen physikalischen Eigenschaften vollkommen mit dem Barytsalze übereinstimmt, welches VARRENTRAPP aus der Oelsäure des Mandelöls, Ochsenfetts u. s. w. erhalten und untersucht hat.

Das aus ganz verschiedenen Portionen Oelsäure auf obigen Wegen erhaltene Barytsalz, gab bei der Analyse:

C	59,62	60,03	34	=	2598,8	60,01
H	9,18	8,89	60	=	374,4	8,64
O	8,63	8,93	4	=	400,0	9,25
Ba O	22,57	22,15	1	=	956,9	22,10
	100,00	100,00			4330,1	100,00

Hiernach ist also die Butterölsäure ebenfalls, wie die meisten der fetten Säuren, eine einbasische Säure, bei der in den Salzen ein Atom Wasser durch ein Atom Basis vertreten ist. Die Formel der freien Säure ist daher: $C_{34}\ H_{60}\ O_4 + H_2O$, während VARRENTRAPP für die von ihm untersuchte Oelsäure $C_{44}\ H_{78}\ O_4 + H_2O$ gefunden hat.

So sehr auch diese beiden Formeln auf den ersten Blick verschieden erscheinen, so zeigen sie doch bei näherer Betrachtung folgende Uebereinstimmung: Erstens enthalten sie abweichend von allen festen fetten Säuren im wasserfreien Zustande 4 Atome Sauerstoff und zweitens ist das ebenfalls von den übrigen fetten Säuren abweichende Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoffe, bei beiden genau dasselbe, so dass der Zusammensetzung nach ihr Hauptunterschied im Sauerstoffgehalte und namentlich im Atomgewichte liegt.

Das Silbersalz darzustellen, gelang dem Verf. ebensowenig, wie VARRENTRAPP, indem es nur schwer trocknete und hierbei sich schon, selbst unter der Luftpumpe, bräunte und zersetzte. Das Bleisalz konnte man ebenfalls wegen seiner klebenden Beschaffenheit nicht vollkommen auswaschen und rein erhalten, ebensowenig das Kupfersalz, welches geschmolzen eine schöne durchsichtige, spangrüne stark klebende Masse bildet.

Auf diese Weise blieb nur noch das Natronsalz, der Aether und das Hydrat selbst, zur Untersuchung übrig.

Das Natronsalz stellte BROMEIS so dar, dass er eine Portion Oelsäure mit chemisch reinem kohlensauren Natron verseifte, die erkaltete feste Seife zwischen Leinwand stark ausgepresste und die Seife im Wasserbade vollkommen trocknete. Hierauf wurde sie gepulvert und in kochendem absolutem Alkohol aufgelöst und filtrirt. Beim Erkalten schied das Natronsalz sich aber nicht wie das von VARRENTRAPP erhaltene krystallinisch aus, sondern die ganze Masse erstarrte, verdünnt oder concentrirt, wie gewöhnlicher Seifenspiritus stets zu einer dicken Gallerte. Diese alkoholische Lösung wurde nochmals eingedampft, getrocknet und wiederum in absolutem Alkohol gelöst, wobei die letzten Spuren kohlensauren Natrons ungelöst zurückblieben. Die Analysen gaben:

				berechnet.
C	68,12	70,13	34	69,03
H	10,28	10,28	60	9,94
O	10,64	8,63	4	10,65
NaO	10,96	10,96	1	10,38
	100,00	100,00		100,00.

Bedenkt man, dass das Natron beim Glühen mit Kupferoxyd eine Verbindung eingeht und dabei, wenn es mit Kohlensäure verbunden war, wie die Erfahrung gezeigt hat, etwas über ein Drittel seines Kohlensäuregehaltes verliert, so ändert sich hierdurch obiger Kohlenstoffgehalt von 70,1 auf 69,0 pCt.

Butteröls. Aether. — Ganz auf dieselbe Weise erhalten und gereinigt, wie das margarinsaure Aethyloxyd, bildet er ein fast farbloses dünnflüssiges Liquidum ohne starken Geruch und Geschmack. Bei der Destillation wird er vollkommen zersetzt. Er besteht aus:

C	75,68	75,43	38	=	2904,5	75,62
H	11,98	11,52	70	=	436,8	11,37
O	12,34	13,05	5	=	500,0	13,01
	100,00	100,00			3841,3	100,00.

Endlich wurde der Wassergehalt des Säurehydrats auf folgende Weise direct bestimmt:

In ein dünnes Reagenzröhrchen brachte man etwa vier Grm. reines feingeriebenes Bleioxyd, erhitzte dann dieses in der Röhre fast bis zum Glühen, worauf man es verschlossen erkalten liess, und nebst einem reinen Glasstäbchen wog, dann gab man mittels einer Pipette etwa einen halben Grm. Oelsäure hinzu, und rührte diese mit dem Bleioxyde sorgfältig um, wog nun das Gläschen mit der Mischung und dem darin steckenden Stäbchen wieder, worauf man den Inhalt über einer Spirituslampe vorsichtig erhitzte und zuweilen umrührte; sobald sich im obern Theile kein Wasser mehr ansetzte,

erhitzte man das ganze Röhrchen etwas, wodurch schon das meiste Wasser sich daraus verflüchtigte, und entfernte die letzten Spuren dadurch, dass man eine dünne Gasleitungsröhre einführte und Luft einige Secunden durchzog. Vollkommen erkaltet wurde dann das Röhrchen abermals gewogen und aus dem Verluste der Wassergehalt berechnet. Man erhielt so 3,71 — 3,66 p. C. Aq.; die vorher in einem Strome trocknen Wasserstoffgases getrocknete Säure gab nur 3,3 — 3,45 p. c. Die Rechnung verlangt 3,21 p. c. Das zur Elementaranalyse verwendete Hydrat hatte also noch 0,5 p. c. hygroskopisches Wasser enthalten.

Ebenso wie nach Vorhergehendem sich die Butterölsäure durch ihre Zusammensetzung von der von Varrentrapp untersuchten Oelsäure unterscheidet, so unterscheidet sie sich auch durch ihr Verhalten bei erhöhter Temperatur.

Erhitzt man sie nämlich nur einige Grad über 100, so bräunt sie sich stark, entwickelt noch vor dem Sieden eine reichliche Menge Kohlenwasserstoff, ein wenig Kohlensäure und Wasser, destillirt dann bei einer ungewöhnlich niedrigen Temperatur farblos, aber vollkommen zersetzt über, während in der Retorte eine kleine Menge Kohle zurückbleibt. Auch gelang es nicht, aus dem Destillate durch Auskochen mit Wasser, die für die andere Oelsäure so sehr charakteristische und so leicht krystallisirende Fettsäure zu erhalten. Selbst das mit dem Destillate gekochte Wasser zeigte andere Reactionen als die der Fettsäure sind; denn gab es auch mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen starken Niederschlag, so erzeugte es mit neutralem salpetersauren Silberoxyde nur eine schwache Trübung und mit Chlorcalcium, wie essigsaurem Bleioxyde blieb es vollkommen klar, während die verdünnteste Lösung der Fettsäure mit genannten Reagenzien einen starken Niederschlag giebt. Diese Resultate waren bei drei wiederholten Versuchen dieselben.

Die Zusammensetzung der Butterölsäure ($C_{34}\ H_{60}\ O_4 + H_2O$) ist noch dadurch interessant, dass sie der der Margarinsäure ($C_{34}\ H_{66}\ O_3 + H_2O$) so nahe steht, und sogar gleichen Kohlenstoffgehalt mit dieser theilt. Es scheint sogar nicht unmöglich, dass erstere ein Zersetzungs- oder Oxydationsprodukt der mit ihr gleichzeitig auftretenden Margarinsäure sei.

III. **Buttersäure.** Zu Controle der Chevreul'schen Versuche analysirte der Verf. einen von Chevreul selbst dargestellten *reinen buttersauren Baryt*. Er enthielt:

C	31,34	8	=	611,48	31,46
H	3,98	12	=	74,87	3,86
O	15,30	3	=	300,00	15,43
Ba O	49,38	1	=	956,88	49,25
	100,00			1943,23	100,00.

Die freie Säure ist hiernach = $C_8\ H_{12}\ O_3 + H_2O$.

Nicht uninteressant ist es, dass hiernach die Zusammensetzung der Buttersäure genau mit der eines Oxydationsprodukts der Oelsäure, mit der Korksäure übereinstimmt und es erscheint hiernach sogar nicht unmöglich, dass die Buttersäure ebenfalls der Einwirkung von Sauerstoff auf irgend eine fette Säure vielleicht eben der Butterölsäure ihre Entstehung verdanke.

Diese Hypothese wird noch dadurch unterstützt, dass der Buttersäuregehalt in alter Butter bedeutender, als in ganz frischer ist, und dass die im Frühern erwähnte Oelsäure, welche ihr 20faches Volum Sauerstoff absorbirt, nachdem sie mit Alkohol und einer Spur Schwefelsäure erhitzt wurde, sehr deutlich den so charakteristischen Ananas-Geruch des buttersauren Aethyloxyds besass, während diess bei reiner, der Luft nicht ausgesetzt gewesener Oelsäure durchaus nicht der Fall war.

Die Analogie in der Zusammensetzung der Buttersäure und Korksäure lässt sich auch noch in ihren Verbindungen verfolgen, so hat Bromeis z. B. bei der Untersuchung der Korksäure, ebenso wie Chevreul bei der Buttersäure, ausser einem neutralen Bleisalze noch ein zweifach basisches mit 81 pCt. Bleioxyd erhalten.

Sollte sich die Existenz des von Chevreul erhaltenen Doppelsalzes von buttersaurem Kalk und buttersaurem Baryt, oder auch von andern Doppelsalzen ferner bestätigen, so würden die Korksäure und Buttersäure ihrer Zusammensetzung nach sich vielleicht noch dadurch unterscheiden, dass die Korksäure eine einbasische, dagegen die Buttersäure eine zweibasische Säure sei.

Wegen der vielfachen Anwendung der Butter war es nicht uninteressant, das relative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile der Butter annähernd zu bestimmen, weshalb man so gut als möglich nach dem Verseifen von zwei Pfund gereinigter Butter und Zersetzen der gebildeten Seife mittels Schwefelsäure, die Oelsäure von der Margarinsäure durch heftiges Auspressen u. s. w. sorgfältig trennte und wog. Um nun auch die Menge der flüchtigen Säuren bestimmen zu können, destillirte man die nach dem Verseifen und Zersetzen erhaltene saure Flüssigkeit, welche die flüchtige Butter-, Capron- und Caprinsäure gelöst enthielt, bis auf den letzten Rest ab. Das stark nach Buttersäure riechende Destillat digerirte man mit kohlensaurem Baryt, filtrirte und dampfte es ein, wobei man 22 Grm. Barytsalz = 11 Grm. Buttersäure = 1,1 pCt. erhielt.

Rechnet man, dass wegen der ausserordentlichen Flüchtigkeit der Buttersäure bei der Destillation eine kleine Menge verloren gegangen, so enthält frische Maibutter, da die in ihr enthaltenen fetten Säuren ebenfalls wie alle übrigen an Glyceryloxyd gebunden sind, in 100 Theilen ungefähr:

margarinsaures Glyceryloxyd	„	68
butterölsaures „	„	30
butter-, capron- und caprinsaures	„	2
		100.

Da nach vorhergehender Analyse keines der bis jetzt bekannten Fette so viel Margarinsäure als die Butter enthält, so ist sie hierdurch, wie besonders durch den gänzlichen Mangel an Stearinsäure, als Material zur Bereitung von reiner Margarinsäure ausgezeichnet. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XLII. S. 46—70).*

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des chlorsauren Kalis. Nach GRAHAM ist die bequemste Methode folgende: Man behandelt ein inniges Gemenge von kohlens. Kali und Kalkhydrat (gleiche Aequiv.) mit Chlorgas. Dabei erhitzt sich die Masse stark und entwickelt Wasserdämpfe. Nach völliger Sättigung erhitzt man schwach und hat dann kohlens. Kalk, Chlorkalium und chlors. Kali, die wässrige Lösung ist neutral und nicht bleichend. Das chlors. Kali wird durch Krystallisation erhalten. — Feuchtes kohlens. Kali ohne Kalk absorbirt zwar das Chlorgas auch gut, aber es entsteht dabei viel Bleichkali. — Ein ganz ähnlicher Fall ist z. B., dass der gelöschte Kalk, den man in Gasfabriken zu Absorption des Schwefelwasserstoffs verwendet, diese viel besser ausführt, wenn man ihn mit Glaubersalz mengt. — LIEBIG bemerkt hierzu, dass das chlorsaure Kali in Giessen schon seit Jahren durch Behandlung eines dünnen Breis aus 1 Aeq. Chlorkalium, 6 Aeq. Kalkhydrat und Wasser mit Chlorgas dargestellt werde, wobei nur Chlorcalcium und chlors. Kali resultire. (*Ann. der Ch. u. Pharm. XLI. S.* 306—308.)

Schwefel- und Aschengehat der *Asa foetida.* URE oxydirte *Asa foetida* durch rauchende Salpeters. und erhielt aus der Lösung eine Menge schwefelsaures Baryt, welche 2 p. c. Schwefel in der *Asa foetida* entsprach. Der Schwefel gehört nach ihm nicht dem Oele, sondern dem Harze an, was jedoch nicht bewiesen wird. — Der Aschengehalt ist sehr verschieden. *Asa foetida in Calrymis* von einem spec. Gew. = 1,25 gab nur 5 p. c. phosphors. Kalk und etwas kohlens. Kali; gewöhnliche, milchweisse, halbharte *Asa foetida* von 1,31 gab 12 p. c. Asche, aus Kieselerde, kohlens. und phosphors. Kalk mit Spuren von Kali bestehend; endlich gewöhnliche *Asa foetida* in Massen von 1,35 spec. Gew. gab 35 p. c. Asche, grösstentheils aus Sandkörnern. *(Pharmaceutical Journ.* 1842. *March.)*

Prüfung ätherischer Oele auf Alkohol. LIPOWITZ bemerkt, dass zu blosser Nachweisung des Alkohols die Anwendung von Chlorcalcium nach BORSARELLI das beste Mittel, zu quantitativer Bestimmung des Alkohols aber die Vermischung des Oels in einem calibrirten Rohre mit einem gleichen Vol. Wasser, in dem man vorher Kochsalz gelöst hat, unerlässlich

sei. Die Vermischung des zu prüfenden äther. Oeles mit fettem Oele ist sehr unempfindlich; noch aus einem Gemische von 3 Theilen Rosmarinöl mit 1 Theile Alkohol schied Mandelöl keinen Alkohol ab. *(Arch. der Pharm. XXIX. S. 231—233.)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

22. Juni 1842. №. 27.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber Darstellung der Blausäure, von Wackenroder.

Damit die Blausäure ein zuverlässiges und daher auch häufiger angewendetes Präparat werde, ist es nothwendig, dass man sie nicht allein von stets unveränderlicher Stärke, sondern auch in vollkommen haltbarem Zustande darstelle. Was sich in dieser Hinsicht gegen die verschiedenen existirenden Methoden einwenden lässt, ist bekannt. — Der Verf. hält es zunächst für ausgemacht, dass das Kaliumeisencyanür, welches jetzt so billig im reinen Zustande zu haben ist, zu Entwickelung der Blausäure den Vorzug verdiene. Dass es durch Mineralsäuren nicht vollständig zersetzt wird, ist jetzt bekannt. Es wird nicht einmal das ganze Cyankalium zersetzt. Der Verf. bemerkt jedoch, dass nicht Cyankalium, sondern vielmehr Kaliumeisencyanür mit dem ausgeschiedenen Eisencyanür verbunden zurückbleibt. Wenn Schwefelsäure zur Zersetzung angewendet wird, so entsteht eine constante Verbindung von Eisencyanür, Kaliumeisencyanür und schwefelsaurem Kali, während zugleich ein ganz geringer Theil des Eisencyanürs zerlegt wird. Die Phosphorsäure hingegen lässt immer einen nicht unbeträchtlichen Theil des Kaliumeisencyanürs un zersetzt. Die Schwefelsäure bewirkt unter allen Umständen die Bildung einer geringen Menge von Ameisensäure, die dem zersetzten Eisencyanür vielleicht proportional ist. Die Phosphorsäure erzeugt keine Ameisensäure, eben weil sie das Blutlaugensalz ganz unvollständig und vielleicht auch nicht immer bis zu demselben Grade zersetzt.

Wenn zweitens hiernach die Schwefelsäure den Vorzug verdient vor der

Phosphorsäure, insofern nur die Zersetzung des Doppelcyanürs in Betracht kommt, so ist doch zu bedenken, ob die Verunreinigung des Destillats mit Ameisensäure zu übersehen sei. Die Menge der Ameisensäure ist aber zu gering, als dass irgend ein Nachtheil für das Präparat davon zu erwarten stände. Ja man kann sie vielmehr als eine sehr zweckmässige Beimengung betrachten, weil dadurch die Blausäure zu einem der unveränderlichsten pharmaceutisch-chemischen Präparate wird, die bekannt sind. Eine solche Blausäure verträgt einen ganzen Sommer hindurch die heissesten Sonnenstrahlen, ohne die allermindeste Veränderung zu erfahren. Die mit Phosphorsäure bereitete Blausäure erleidet aber in den Sonnenstrahlen schon nach einigen Tagen eine bemerkbare und dann rasch zunehmende Färbung und Zersetzung. Uebrigens enthält die mit Schwefelsäure entwickelte Blausäure auch stets eine, jedoch so geringe Spur von Schwefelsäure, dass dieselbe nur an einer ganz geringen Trübung zu erkennen ist, welche entsteht, wenn man etwa $\frac{1}{2}$ Unze der Blausäure mit Chlorbaryumlösung vermischt.

Endlich kommt es darauf an, die Entwicklung der Blausäure so zu leiten, dass das Destillat nicht durch übergeworfenes Salz verunreinigt werde, und dass von der entwickelten Blausäure gar nichts verloren gehe. Diese Zwecke zu erreichen, sind eine Menge Vorrichtungen empfohlen worden. Keine derselben scheint aber vollkommen genügend, oder doch nicht leicht genug ausführbar, um allgemein Anwendung finden zu können.

Betrachtet man den Gang der Destillation der Blausäure aufmerksam, so sieht man deutlich ein, dass die Zersetzung bei etwa 100° C., vielleicht auch bei einigen Graden über dieser Temperatur vor sich geht. Davon ist die natürliche Folge, dass bei der geringsten Condensation der Wasserdämpfe im Innern des Apparats durch eine zufällige Erniedrigung der Temperatur eine absperrende Flüssigkeit mit Heftigkeit in den Apparat zurückgetrieben wird. Wird aber ein Gefäss angebracht, welches die aufsteigende Flüssigkeit aufnehmen und fassen kann, so gewinnt man dadurch den Vortheil, den Apparat mit einer kalten Flüssigkeit vollkommen absperren zu können. Das lästige Spritzen der kochenden Mischung hängt ab theils von der Art der Erhitzung, theils und hauptsächlich von der Concentration der zur Zersetzung des Kaliumeisencyanürs angewendeten Säure.

Der Apparat, welchen der Verf. zu Erreichung dieser Bedingungen schon seit mehrern Jahren mit Erfolg anwendet, ist in Fig. 4. Taf. II. abgebildet. Man sieht in der Sandcapelle des Lampenofens eine gewöhnliche grüne Glasretorte von 11 — 12 Unzen Capacität in aufgerichteter Stellung, so dass ein Ueberspritzen des kochenden Inhalts nicht leicht möglich ist. Der Hals der Retorte ist kurz abgesprengt und mit einem Kork verschlossen, durch wel-

chen eine Abflussröhre gesteckt ist. Diese ragt etwa 2 Linien lang in den Retortenhals hinein, so dass also nur Dämpfe in die Röhre gelangen können. Dicht vor dem Korke, bis wohin sie $1\frac{1}{2}$ Zoll Par. Maass lang ist, ist sie unter einem stumpfen Winkel abwärts gebogen, und dieses lange Stück derselben misst $10\frac{1}{2}$ (oder auch $13\frac{1}{2}$) Zoll. Ihre Weite beträgt $1\frac{1}{2}$ Linien. Sie ragt ein Paar Linien weit durch den Kork in die Vorlage hinein, damit das Tröpfeln der destillirenden Flüssigkeit besser beobachtet werden kann. Sie ist an die Vorlage ein für allemal mit nasser Blase und umwickelten Bindfaden luftdicht angekittet. Auf dieselbe Weise wird sie bei jeder neuen Destillation an die Retorte befestigt. Die Vorlage, welche hier nur als Sicherheitsgefäss und zugleich zur Abkühlung der Dämpfe dient, fasst 4 (oder auch $7\frac{1}{2}$) Unze Wasser. Sie zeigt ihren Tubulus nach unten gerichtet, so dass alle Flüssigkeit abfliessen muss, wenn nicht ein Druck von aussen Flüssigkeit hineintreibt. In den möglichst weiten Tubulus ist mittels eines gut schliessenden durchbohrten Korkes eine starke Glasröhre eingefügt, welche 1 Linie weit und 8 — 9 Zoll lang ist. Durch Erweichen über Kohlen ist sie in eine verticale Stellung gebracht worden. Der Kork, mit welchem sie auf die untergestellte Flasche befestigt ist, schliesst nur so fest, dass die Röhre noch eben darin auf und nieder bewegt werden kann. Diese taucht ein Paar Linien in das in der Flasche vorgeschlagene reine, oder, wenn man lieber will, mit Weingeist vermischte Wasser. An der Flasche bemerkt man einen Feilstrich (der aber noch besser durch einen rundum angeklebten Papierstreifen ersetzt wird) als Marke, bis zu welcher die Flüssigkeit in der Flasche sich vermehren muss, um das Ende der Destillation anzuzeigen. Da das spec. Gew. der officinellen wässrigen Blausäure nur äusserst wenig abweicht von dem des Wassers, so kann man durch Abwägen von Wasser in der Flasche die Marke am Glase völlig genau machen. Sorgt man für eine horizontale Unterlage der Flasche, so ist es möglich, bis auf sehr kleine Gewichtsdifferenzen immer genau dieselbe Quantität von Blausäure zu erhalten. Bei niedriger Lufttemperatur ist gar keine Abkühlung nöthig; indessen ist es besser, die Flasche in eine Schale in kaltes Wasser zu stellen. Als Unterlage der Schale dienen Bretchen, von denen man das eine oder andere wegzieht, wenn man für nöthig finden sollte, bei etwa eintretendem raschen Aufsteigen des vorgeschlagenen Wassers oder wässrigen Weingeistes die Flasche niedriger zu stellen.

Die Retorte liegt, wie man sieht, ganz im Sande, und da sie fast so gross ist, wie die Capelle, so ist die Sandschicht an den Seiten nur sehr dünn. Die Sandlage am Boden ist etwa $\frac{1}{2}$ Zoll hoch, überhaupt etwas stärker, als an den Seiten, um eine gleichmässigere Erhitzung der Retorte zu bewirken. Die Capelle ist von dünnem Eisenbleche und kann von jedem

Klempner angefertigt werden. Sie ist 3 Zoll 3 Linien Par. Maass tief, und 3½ Zoll weit. Am Rande ist das Blech umgebogen, und drei angenietete Blechstücke dienen dazu, die Capelle in den Lampenofen einzuhängen.

Dieser Ofen kann ebenfalls von jedem Blecharbeiter leicht verfertigt werden. Er ist von weissem Eisenbleche, bis an die Füsse 6 Zoll hoch und 4 Zoll 2 Linien weit. Der Feuerraum von der eingehängten Capelle bis zum Boden des Ofens ist 2 Zoll 9 Linien hoch. Im Boden des Ofens befindet sich ein kreisrundes Loch von ½ Zoll im Durchmesser, um den Luftzug zu verstärken. Die ganz einfache Oellampe bildet einen Ring von weissem Eisenbleche um einen ½ Zoll weiten offenen Cylinder, nach Art der Spirituslampen, mit doppeltem Luftzuge. Ihr Durchmesser beträgt 2 Zoll 10 Linien, ihre Höhe 8 Linien Par. Maass. Sie ist, ausser mit einer Oeffnung zum Einschütten des Oels, mit 3 einfachen Tüllen für gewöhnliche baumwollene Dochte versehen. Wenn alle drei Dochte zugleich brennen, so erhält man eine Hitze, die grösser ist, als zu den meisten Destillationen pharmaceutisch-chemischer Präparate in kleinerer Menge erfordert wird; indessen kann sie doch nicht ganz bis zum Siedpunkte des Schwefelsäurehydrats, d. h. bis zu 326° C. gesteigert werden. Noch verhältnissmässig grosse Mengen von geistigen, wässrigen und sauren Flüssigkeiten kann man mit Hülfe dieses Lampenofens destilliren, dessen grosser Nutzen durch die andauernde Gleichmässigkeit der Hitze und die Leichtigkeit, den rechten Hitzgrad zu treffen, erhöht wird. Die Destillation der Blausäure erfordert anfangs nur eine Flamme und gegen das Ende zwei oder drei Flammen.

Der beschriebene Apparat liefert innerhalb 2 bis 3 Stunden 3 Unzen Blausäure. Indessen ist er auch gross genug, um binnen 7 Stunden 12 Unzen Blausäure mit dem Aufwande von etwa 3 Unzen Brennöl darzustellen. Die Destillation geht übrigens um so leichter und schneller von Statten, je niedriger die Lufttemperatur ist. Bei einem sommerlichen Thermometerstande von 26° C. erfordert sie, weil die Abkühlung alsdann vermindert ist, wohl die doppelte Zeit, da die Erhitzung der Retorte alsdann nur sehr mässig sein darf.

Die Anwendung des erörterten Apparats ist einleuchtend. Indessen muss sie etwas modificirt werden, nach dem der Destillation unterworfenen Gemische. Das zweckmässigste Gemisch ist das folgende: In die Retorte werden 10 Grm. zerriebenes, gut krystallisirtes Kaliumeisencyanür gegeben, nebst 12 Grm. (guter, namentlich von salpetriger Säure freier) englischer Schwefelsäure, die vorher mit 20 Grm. Wasser vermischt worden. Nachdem das Gemisch in der Retorte umgeschüttelt worden, wird letztere auf eine etwa ½ Zoll hohe, trockene Sandschicht in die Capelle gestellt und mit der Abflussröhre nebst der daran befindlichen Vorlage und abwärts gerichteten Glas-

röhre verbunden, und zwar, wie oben schon bemerkt worden, mittels feuchter Blase und Bindfaden. In die als Recipient dienende Glasflasche wägt man genau 72 Grm. reines Wasser, oder, wenn man es vorziehen sollte, auch ein Gemisch von ein Paar Procent Weingeist und Wasser und befestigt dieselbe mittels des verschiebbaren Korkes so an den Apparat, dass die Glasröhre nur ein Paar Linien tief in die Flüssigkeit eintaucht. Es werden nun sogleich zwei Flammen der Lampe angewendet, um die Destillation schneller in den Gang zu bringen. Wenn nach wenigen Minuten die Gasentweichung zu rasch wird, so löscht man eine Flamme wieder aus; denn, wenn zu Anfange der Destillation die Erhitzung zu stark geworden, so tritt bald ein Moment ein, wo die Flüssigkeit aus der Flasche in die Vorlage aufsteigt. Dieses Aufsteigen beeinträchtigt zwar an sich die Operation gar nicht, kann aber mit Heftigkeit erfolgen, und wenn die Vorlage nicht geräumig genug war für die eintretende Flüssigkeit, so kann von dieser selbst etwas in die Retorte spritzen, wo alsdann vermöge der schnell gebildeten Wasser- oder Weingeistdämpfe etwas von dem Retorteninhalte übergeworfen wird. Wenn gleich diese Ungelegenheit leicht dadurch zu vermeiden ist, dass man die Röhre nur ganz wenig in die Flüssigkeit eintauchen lässt, so ist es doch nicht zweckmässig, durch die blausäurehaltige Flüssigkeit hindurch einen starken Luftwechsel Statt finden zu lassen. Beim Gebrauche des Apparates merkt man sich leicht das rechte Maass der Erhitzung, bei welchem die Destillation schon nach 2 bis 2½ Stunde beendigt ist. Man hat darnach zu sehen, dass die vordere Abflussröhre anfangs nur bis zu ¼, zuletzt bis zu ¾ ihrer Länge heiss werde. Ein Verdampfen der Blausäure kann natürlich hier gar nicht, oder doch nicht mehr eintreten, als es der absichtlich nicht vollkommen luftdichte Verschluss der Flasche mittels des eingedrückten Korkes verstattet. Im Verlaufe der Destillation bleibt die in der Flasche stehende Röhre zum Theil angefüllt mit der Sperrflüssigkeit, und folglich ist eine Entweichung der übergehenden Dämpfe ganz unmöglich. Gegen das Ende der Destillation, wenn die Erhitzung zufällig ein wenig nachlassen sollte, füllt sich die Vorlage zum Theil mit der aufsteigenden Blausäure allmälig an. Verstärkt man aber die Hitze, oder stellt man die Flasche ein wenig niedriger, so fliesst alle Blausäure in die Flasche zurück. Ist das Volumen der Blausäure genau das verlangte, so nimmt man die Flasche weg und kann das Gewicht des Destillats ausserdem noch leicht bestimmen, wenn die Tara des mit einem Glasstöpsel verschlossenen Glases vorher ausgemittelt worden. Das Destillat muss 88 Grm. oder 3 Unzen Preuss. M.-G. wiegen, und enthält alsdann 2 Procent wasserfreie Blausäure. Es müssen also immer 16 Grm. Flüssigkeit abdestillirt werden, wobei der Rückstand in der Retorte eine dickbreiige Consistenz behält.

Ein Stossen oder Spritzen des kochenden Retorteninhaltes findet hier entweder gar nicht, oder anfangs nur in einem fast unmerklichen Grade Statt, auch wenn man die 4fache Menge der Ingredienzen zur Bereitung von 12 Unzen Blausäure anwendet. Die von GEIGER vorgeschriebene Mischung von 20 Grm. Blutlaugensalz, 10 Grm. Schwefelsäure und 90 Grm. Wasser, welche eine klare Auflösung giebt, bewirkt aber ein so heftiges Stossen und Spritzen in unserm Apparate, dass die Destillation nicht bis zur Trockenheit fortgesetzt werden kann. Ein der Vorschrift der Preuss. Pharmak. accommodirtes Gemisch aus 10 Grm. Kaliumeisencyanür, 20 Grm. *Acid. phosphoricum dep.* von 1,200 spec. Gewicht und 12 Grm. Wasser kocht aber wo möglich noch ruhiger und regelmässiger, als unser Gemisch mit Schwefelsäure.

Die nach des Verf. Vorschrift gewonnene Blausäure enthält unter allen Umständen fast absolut genau dieselbe Quantität Cyanwasserstoffsäure, zufolge 5 übereinstimmender analytischer Versuche. Aus der mit der 30fachen Menge Wassers verdünnten Blausäure, von welcher nicht nur die zweckmässigste Menge von etwa 5,0 Grm., sondern auch von 2,5 bis 20,0 Grm. angewendet worden, wurde das Cyan mit salpetersaurem Silberoxyde in einem kleinen Ueberschusse gefällt. Frühere Versuche hatten gezeigt, dass weder ein Zusatz von Salpetersäure, noch von Ammoniak zur vollständigen Fällung des Cyans hier nothwendig ist. Die Filtration geschah durch zwei ganz gleich schwere, in einander gesteckte Filtra, von denen das äussere später als Gegengewicht diente. Nach vollständigem Auswaschen wurde der Niederschlag mit den Filtern entweder in der Wärme, oder auch vergleichsweise unter dem Recipienten der Luftpumpe völlig ausgetrocknet. Die angewendete Blausäure war theils rein wässrig, theils mit einigen Procenten reinen Alkohols vermischt; theils aus 10 Grm., theils aus 20 Grm. Blutlaugensalz destillirt worden, theils langsam, theils möglichst rasch, theils bis zur Trockenheit des Rückstandes, theils bis zu einer musigen Consistenz desselben. Ungeachtet dieser Abweichungen ergab sich eine so grosse Uebereinstimmung in der Quantität der aus dem Blutlaugensalze entwickelten Cyanwasserstoffsäure, dass die Menge derselben unbedenklich für ganz gleich genommen werden kann. Aus dem erhaltenen Cyansilber berechnete sich nämlich die entwickelte Cyanwasserstoffsäure auf 10 Grm. Kaliumeisencyanür zu:

1,780 Grm.
1,779 „
1,774 „
1,730 „
1,710 „

Also im Mittel zu 1,758 Grm.

Dieser Resultat entspricht genau 2 Procent wasserfreier Blausäure, wenn das Destillat genau 88 Grm. wiegt.

Oben ist schon angeführt worden, dass auch das von Geiger vorgeschriebene Gemisch der Destillation unterworfen, die Operation aber wegen zu heftig werdenden Stossens etwa nur bis zur Hälfte fortgesetzt werden konnte. Anstatt 90 Grm. wurden nur 37,5 Grm. Flüssigkeit abdestillirt. Es zeigte sich jedoch, dass dessen ungeachtet fast genau dieselbe Menge von Cyanwasserstoffsäure, nämlich 1,707 Grm. war entwickelt worden. Hingegen fand sich, dass die Destillation von 10 Grm. Blutlaugensalz mit Phosphorsäure bis zur dickbreiigen Consistenz des Rückstandes gemäss der Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe nur 1,149 Grm. Blausäure geliefert hatte.

Ueber die Rückstände von der Blausäurebereitung und die Prüfung der Blausäure selbst berichten wir nächstens. *(Arch.der Pharm. XXIX. S.* 33—47).

Apparat zu längerer Aufbewahrung von Gasen über Chlorcalcium, von Magnus.

Dieser Apparat, dessen sich der Verf. bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Ausdehnbarkeit der Gase bediente, ist Fig. 5. auf Taf. II. abgebildet; er besteht aus einer Flasche, die mit einem Kork verschlossen ist, durch den zwei Röhren gehen, die eine Röhre *cb* ist bei *b* mit einem Hahne versehen, die andere *ad* geht fast bis auf den Boden der Flasche und ist heberförmig gebogen, so dass das Ende *e* derselben tiefer liegt, als der Boden der Flasche. Diess offene Ende *e* steht in einer weiteren Röhre *fg* und diese in einem weiten Cylinder *hk*. Bringt man zunächst geschmolzenes Chlorcalcium in die Flasche, setzt dann den Kork *ac* luftdicht auf und giesst, nachdem man den Hahn bei *b* geöffnet hat, die Röhre *fg* ganz voll Quecksilber, so kann man durch Saugen bei *b* zunächst den Heber *ade* füllen, und wenn man hierauf Quecksilber in die Röhre *fg* nachgiesst, so fliesst diess in die Flasche. Man kann dieselbe auf diese Weise ganz mit Quecksilber füllen und alle Luft entfernen. Bringt man hierauf den Hahn *b* mit einem Gasentbindungsapparate in Verbindung, so tritt das Gas in die Flasche, und das Quecksilber fliesst in die Röhre *fg* zurück, und wenn diese voll ist, über ihren Rand in den Cylinder *hk*. Durch Senken oder Heben der Röhre *fg* kann man die Oberfläche des Quecksilbers in derselben höher oder niedriger stellen, als die Oberfläche des Quecksilbers in der Flasche, und dadurch die Luft in derselben unter verschiedenen Druck versetzen. Ist die Flasche mit der zu trocknenden Gasart gefüllt, so wird der Hahn *b* ge-

schlossen und der Gasentbindungsapparat entfernt. Will man darauf später das Gas benutzen, so lässt man es durch den Hahn *b* ausströmen, indem man die Oberfläche des Quecksilbers in *fg* höher stellt, als die in der Flasche, und sie durch Nachgiessen von Quecksilber höher erhält. Dieser Apparat bildet ein Gasometer, das mit Quecksilber gesperrt ist, und eine im Verhältnisse zu dem Zwecke sehr kleine Menge von Quecksilber erfordert, was neben dem Vortheile der Ersparniss noch den darbietet, dass dasselbe sehr leicht zu handhaben und auch in jedem Augenblicke leicht herzustellen ist. (*Pogg. Ann. LV. p.* 12—14).

Extractions-Apparat, von Anthon.

Bei der Extraction einer vegetabilischen Substanz ist das völlige Erschöpfen des zu extrahirenden Stoffes meistens mit Schwierigkeiten verbunden, so wie auch häufig hierzu eine verhältnissmässig sehr grosse Menge der Extractionsflüssigkeit erforderlich, besonders wenn diese letztere sehr flüchtiger Natur ist. Um diese Uebelstände zu beseitigen, bedient sich der Verf. mit dem besten Erfolge des nachfolgenden Apparates (Fig. 3. Taf. II.), und zwar besonders zu Extractionen im Kleinen: *a* ist ein kleiner Ballon von Glas, welcher zur Hälfte oder zu zwei Dritttheilen mit jener Flüssigkeit angefüllt wird, welche zum Extrahiren angewendet werden soll. Derselbe wird mit dem Korke *b* gut verstopft, durch dessen Mitte das zur engen Röhre ausgezogene Ende des Cylinders *c* geht, dessen Oeffnung so enge ist, dass eine Flüssigkeit nur in schnell hintereinander folgenden Tropfen bei gewöhnlichem Atmosphärendruck durchgelangen kann.

Der Cylinder *c*, wozu jedes Stück Glasröhre, wenn es nur einen halben Zoll (oder mehr) innern Durchmesser hat, dienen kann, dient dazu, die zu extrahirende Substanz im gehörig zerkleinerten Zustande aufzunehmen. Dieselbe wird etwas eingedrückt und nöthigenfalls mit einer seiherartigen durchlöcherten kleinen Platte von Zinn beschwert. Statt dessen kann auch, was fast noch den Vorzug verdient, der allenfalls über der zu extrahirenden Substanz befindliche leere Raum mit kleinen reingewaschenen Kieselgeschieben angefüllt werden. Der Cylinder ist oben mit dem Stopfen *f* verschlossen, durch welchen wieder die zweischenkelige Röhre *g* geht, die bis auf den Boden des Condensationscylinders *h* reicht, welcher ebenfalls von Glas ist, und in einem grösseren in der Zeichnung nicht angedeuteten Gefässe steht, welches das zum Abkühlen nöthige Wasser, Eis oder Schnee enthält.

Was die Grösse der einzelnen Theile dieses Apparates anlangt, so ist dieselbe natürlich, je nach der Menge der zu extrahirenden Substanz, verschieden. Zu der Extraction z. B. von 200 Gran eines nicht zu leichten Vegetabils ist die passendste Grösse für den Ballon *a* die, dass er etwa 4 Loth Wasser fasst, und die des Cylinders *c* etwa 6 Zoll lang bei 6—8 Linien innerer Weite. Das Uebrige ergiebt sich von sich selbst.

Will man nun mit diesem Apparate arbeiten, so erhitzt man, nachdem alles luftdicht so zusammengesetzt ist, als wie es die Zeichnung andeutet, die in dem Ballon *a* befindliche Extractionsflüssigkeit mit der Weingeistlampe zum Kochen. — Es gehen nun die Dämpfe, nebst der im Ballon enthaltenen atmosphärischen Luft durch die zu extrahirende Substanz, welche, so lange sie noch nicht die Temperatur des Dampfes angenommen hat, diesen verdichtet und sich erweicht. So wie allmälig der Inhalt des Cylinders *c* die Temperatur des Dampfes annimmt, geht dieser dann durch die zweischenkelige Röhre *g*, und condensirt sich dann bei gehöriger Abkühlung in *h* vollständig. Nachdem nun auf diese Weise der grösste Theil der Flüssigkeit aus dem Ballon *a* in das Condensationsgefäss *h* übergetrieben worden ist, wird die Weingeistlampe entfernt. Hierdurch condensiren sich die im Ballon *a* enthaltenen Dämpfe, und indem sich dadurch ein luftleerer Raum zu bilden strebt, zieht sich alle nach *h* übergetriebene Flüssigkeit zurück in den Extractionscylinder *c*, durchdringt die schon erweichte Substanz, nimmt die auflöslichen Theile derselben in sich auf und gelangt mehr oder minder beladen mit derselben nach *a* zurück. Nachdem dieses vollständig Statt gefunden hat, wird wieder mit der Weingeistlampe erhitzt, die Flüssigkeit geht wie früher, jedoch mit Hinterlassung der bereits ausgezogenen Theile, nach *h* über, worauf wie das erste Mal man dieselbe über den zu extrahirenden Stoff zurückfiltriren lässt, und dieses so oft wiederholt, als erforderlich ist, um zuletzt alle auflöslichen Theile, im Ballon *a* aufgelöst zu erhalten.

Wenn man eine Substanz mit Aether oder Weingeist extrahiren will, so gebe man hiervon nur wenige Tropfen in den Ballon *a*, die Hauptmenge aber in das Condensationsgefäss *h*, verwandle die kleine Menge in *a* durch gelindes Erwärmen in Dampf, wodurch die atmosphärische Luft ausgetrieben wird, und entferne dann sogleich die Weingeistlampe, worauf dann schon eine Filtration Statt findet, ohne nothwendig gehabt zu haben, die Extractionsflüssigkeit vorher überzudestilliren. Durch Abkühlung des Ballons *a* mit Wasser kann hierbei die Filtration nöthigenfalls sehr beschleunigt werden.

Es ist gut, die nach *h* überdestillirte Extractionsflüssigkeit nicht vollständig zurücktreten, sondern immer etwa den vierten Theil in *h* zurückzulassen. Dadurch bezweckt man, dass die Dämpfe der Extractionsflüssigkeit, indem sie dann immer in *h* in eine bereits vorhandene mehr oder minder

hohe Flüssigkeitssäule treten, sich leichter condensiren, und so jedem auch noch so geringen Verluste an Extractionsflüssigkeit vorgebeugt werden kann besonders wenn man darauf sieht, dass in *a* nicht mehr Dämpfe entwickelt werden, als sich gerade noch innerhalb der Flüssigkeit in *h* condensiren können, ohne als Dampfblasen die Oberfläche der Flüssigkeit erreichen zu müssen.

Da manche Stoffe sehr schwer zu extrahiren sind, so muss man sich, bei Anwendung dieses Apparates, so wie bei jeder andern Extractionsmethode, immer direct durch einen Versuch überzeugen, ob wirklich völlige Erschöpfung Statt gefunden. Bei obigem Apparate geschieht dieses auf die Weise, dass man, nachdem man völlige Erschöpfung vermuthet, den Ballon *a*, nachdem wieder alle Flüssigkeit in ihn zurückgetreten, abnimmt, entleert, und einen neuen Extractionsversuch vornimmt, um zu sehen, ob bei der Abdampfung dieses letztern Auszugs nichts Ausziehbares mehr vorhanden ist.

Die zu extrahirende Substanz soll, obgleich sie gehörig zertheilt sein muss, doch frei von staubförmigen Theilchen sein, oder falls dieses nicht thunlich ist, so muss in das ausgezogene Ende des Extractionscylinders *c* etwas reine Baumwolle gesteckt werden, damit die feinen staubförmigen Theile nicht mit nach *a* gelangen, und so die Auszüge verunreinigen können. *(Buchn. Rep. XXV. S.* 337—343*)*.

Ueber die Anwendnng der circularen Polarisation als Reagens, von Ventzke.

Da uns wieder eine Reihe von Arbeiten, theils vom Verf., theils von Soubeiran u. A. über das optische Verhalten verschiedener Körper vorliegen, so wollen wir vor allen Dingen den Apparat vorführen, dessen Anwendung Ventzke zu derartigen Polarisationsversuchen empfiehlt und der vor dem früher beschriebenen Biot'schen folgende Vorzüge hat: 1) ist kein Spiegel, sondern ein Nicol'sches Prisma angewendet; 2) wird mit ihm bei einer constanten künstlichen Helligkeit, nicht bei dem in unsern Gegenden so wechselnden Tageslichte operirt; 3) ist eine constant gefärbte Flüssigkeit als Vergleichungspunkt gegeben. Diese Vorzüge wiegen die vielleicht etwas grösseren Kosten dieses übrigens ganz leicht zu handhabenden Apparats (auf Taf. II.) offenbar auf.

1) *Beschreibung des Apparates.* Mit einem beliebigen festen Gestelle *A* Fig. 11 ist ein etwa 18″ langes, 2″ breites und ½″ starkes

Brett *B*, *B* durch ein Gelenk *C* so befestigt, dass es in allen beliebigen Winkeln mit dem Horizonte gestellt werden kann. Diess Bret trägt:

1) einen hölzernen, in der Mitte durchlöcherten Ständer *K*, auf dem eine runde Scheibe *D* festgeschraubt ist, auf welcher in der Mitte ein Nicol'-sches Prisma befestigt ist, wie E^1 zeigt. Diese Prismen werden bekanntlich so verfertigt, dass ein natürliches Rhomboëder (Fig. 12 und 13) des Isländischen Doppelspathes, dessen Spaltflächen *ge* und *fh* einen Winkel von über 70° bilden, so abgeschliffen wird, dass sie nunmehr 68° haben, worauf das Rhomboëder senkrecht mit dem Hauptschnitte des Krystalles und rechtwinklig mit den neuen Endflächen so durchgeschnitten wird, wie Fig. 12 (natürliche Grösse) in *ekf* in der Seitenansicht und Fig. 13 in der Vorderansicht es zeigt. Nachdem diese schrägen Schnittflächen wohl polirt sind, werden sie wiederum mit Canadabalsam zusammengeklebt, wodurch die gewünschte Wirkung erreicht wird, das zweite Bild fast zu vernichten und so sehr seitwärts abzulenken, dass es bei gehöriger Blendung niemals gesehen werden kann. Ventzke fand es zweckmässig, die vier langen Seitenflächen matt schleifen und mit einer matten schwarzen Farbe überziehen zu lassen, was die Spiegelung aufhebt.

Diess Prisma E^1 ist mit einem Zeiger fest verbunden, so dass beide um ihre Axe beliebig nach rechts und links gedreht werden können, während die Scheibe *D* stets feststeht. Letztere ist mit einer Gradeintheilung so versehen, dass der Nullpunkt senkrecht über den Mittelpunkt, 180° (= einem Halbkreise) senkrecht unter jenen fällt;

2) einen Ständer *F*, auf dem ein zweites Nicol'sches Prisma E^{II} so in einer Hülse steckt, dass es um seine Axe beliebig gedreht, dann aber durch eine Stellschraube auf einem bestimmten Punkte genau befestigt werden kann;

3) zwei kürzere Ständer G^1 und G^2, welche hoch und niedrig zu stellende Gabeln *d* halten, auf welche eine innen mit schwarzem Sammet überzogene Röhre *H* gelegt werden kann;

4) einen Ständer G^3, welcher eine kleine Argand'sche Lampe *I* von gewöhnlicher Construction trägt. Ihr Docht hat 5‴ Diameter.

In die Röhre *H* werden starke Glasröhren *K* Fig. 16 und 17 von ungefähr $3\frac{1}{2}$‴ (7—8 Mm.) Weite gesteckt, welche genau von bestimmter Länge sind, nämlich 234 Mm. = 9″ 10,97‴. Diese ist bei allen Versuchen als Normallänge zu Grunde gelegt. Glasplatten *b* verschliessen diese Röhren oben und unten, indem messingene Hülsen C^1 C^{II} aufgeschraubt werden, welche mit einem Korkscheibchen auf die Glasplatte gleichmässig drücken.

Fig. 14 stellt die Gradscheibe mit dem Prisma E^1 von vorn, Fig. 15 dieselbe in der Seitenansicht dar.

2) *Gebrauch des Apparates.* a) *Bestimmung des Nullpunktes.* Wenn ein Lichtstrahl durch ein NICOL'sches Prisma geht und man betrachtet ihn durch ein zweites derselben Art, so wird man, indem man eins der beiden um seinen Mittelpunkt dreht, zwei Punkte bemerken, in welchen bekanntlich das polarisirte Licht völlig verschwindet. Wird der erste Punkt mit Null bezeichnet, so liegt der zweite jenem diametral entgegengesetzt oder 180° davon entfernt. Hier genügt es, einen dieser Punkte zu bestimmen.

Das vordere Prisma E^1 wird zu dem Zwecke durch den mit ihm verbundenen Zeiger *a* aufs Genaueste mittels der Loupe auf Null der Kreiseintheilung gestellt und nun das Prisma E^{II} so lange gedreht, bis ein hindurchgehender Lichtstrahl völlig verschwindet. Diese Operation lässt sich nur in directem Sonnenlichte so ausführen, dass sie Anspruch auf Genauigkeit hat. Da nämlich die geringste Abweichung von der Polarisationsebene, in welcher alles Licht verschwindet, sogleich bewirkt, dass ein kleiner Theil desselben hindurchgeht, so ist bei dem intensiven Lichte der Sonne diess so augenfällig, dass der wirklich schwarze Punkt in die engsten Grenzen eingeschlossen, seine Bestimmung also möglichst genau sein wird. Bei Benutzung jeder andern Lichtquelle wird die Feststellung dieses Punktes so unsicher, dass alle Versuche schon durch diese eine Ursache alle Genauigkeit verlieren und von vorn herein verwerflich sind. — Das Prisma E^2 wird nun durch die Stellschraube unverrückbar befestigt.

b) *Zwischenbringen der Auflösungen.* Diese müssen stets möglichst farblos und klar dargestellt werden. Zwar kann man etwas gefärbte Lösungen noch mit einiger Sicherheit untersuchen; aber unklare verhindern jede Bestimmung. In den meisten Fällen reicht gekörnte Knochenkohle (von allen löslichen Salzen vorher befreit) zur Entfärbung aus. V. bedient sich dazu der gewöhnlichen Reagircylinder von verschiedener Weite, welche im Boden mit einer kleinen, durch Filtrirpapier leicht verstopfbaren Oeffnung versehen sind, die man mit jener Kohle auf $\frac{3}{4}$ ihrer Länge anfüllt und so die Flüssigkeit durch Deplacement filtrirt, indem man den obern Raum stets gefüllt erhält.

Nun folgt die Bestimmung des spec. Gewichtes bis mindestens auf Tausendtheile genau. Hierzu bedient sich V., da die Röhren nur circa $\frac{1}{2}$ Cub.″ (9—12 Cb. C.) fassen, kleiner 5″ (130 Mm.) langer Aräometer, welche den Vortheil gewähren, dass man auch mit geringen Quantitäten arbeiten kann.

Nachdem die Verschraubung c^{II} (Fig. 16) die untere Glasplatte fest angedrückt hat, wird die Röhre so gefüllt, dass die Fläche der Flüssigkeit etwas convex bei *m* übertritt, worauf man die Glasplatte so aufdrückt oder

schiebt, dass keine Luft in die Röhre dringen kann. Nun schraubt man die Hülse C^1 mit der darin befindlichen Korkplatte auf und reinigt die Aussenseiten der Platten bestens. In den hohlen Cylinder H (Fig. 11) eingeführt, wird die Röhre so auf die Halter d gelegt, dass die Verschraubung c^1 in die Mittelöffnung des Ständers K reicht, damit sie dicht an das Prisma E^1 stösst. Die Halter d werden durch ihre Stellschrauben so gerichtet, dass die Axen der Prismen und der Röhre genau zusammenfallen. Diese Axe muss verlängert auf den hellsten Theil der Flamme der Lampe I treffen, welche ebenfalls in dem Ständer G^3 leicht auf und nieder stellbar ist.

c) *Beobachtung.* Wie oben vorausgesetzt, steht das Instrument auf dem Nullpunkte. Sieht man jetzt durch das Prisma E^1 nach der Lampenflamme, so wird, im Fall die farblose Flüssigkeit keine Circular-Polarisation hervorbringt, Verdunkelung Statt finden, wie diess z. E. durch reines Wasser geschieht. Im entgegengesetzten Falle erscheint sie hell und mit der Farbe der Flamme. Nun drehe man das vordere Prisma E^1 nach rechts herum. Erscheinen Farben in der Reihenfolge von hellblau, dunkelblau, violett, purpur, roth, orange, so ist die Polarisation nach rechts unzweifelhaft; zeigt sich diese Farbenfolge bei der Drehung von E^1 nach links, so ist es eben so sicher, dass die Circular-Polarisation nach links Statt findet. — Sobald ein Roth erscheint, welches zwischen Purpur und Orange liegt, werden die Grade abgelesen, welche, von Null an gerechnet, der Zeiger angiebt.

Um durch Vergleichung diesen wichtigen Punkt genau treffen zu können, hat V. in M (Fig. 14) ein geschlossenes Röhrchen angebracht, welches ebenfalls nach der Flamme gerichtet ist. Es ist mit einer Flüssigkeit gefüllt, die, unveränderlich beim Einflusse des Lichtes und der Wärme, stets denselben rothen Farbenton zeigt, der hier verlangt wird. Herrn Dr. Marchand gelang es, die Entdeckung zu machen, dass eine wässrige Lösung des indigsauren Eisenoxyds diesem Zwecke auf eine ausgezeichnete Weise entspricht. Es gehört eine geringe Uebung dazu, um den gesuchten Farbenton mit dem constanten der Lösung in Uebereinstimmung zu bringen *.

3) *Versuche.* In der nachfolgenden Tabelle sind die Zuckerarten im eigentlichen Sinne des Wortes, nämlich die direct und indirect der weinigen Gährung fähigen, so geordnet, dass die, welche am meisten nach links polarisiren, den Anfang, die, welche die grösste Abweichung nach rechts geben, den Beschluss machen. Dann folgen andere Substanzen, die in gewissen Beziehungen zu den Zuckerarten und ihren Verbindungen stehen.

---

* Ein dem beschriebenen ganz ähnlicher Polarisirungsapparat ist kürzlich auch von Wagenmann beschrieben worden. S. polytechn. Centralbl. 1842. p. 321. D. Red.

Die Länge der Schicht ist bei allen 234 Mm.

No.	Namen der wässrigen Lösungen der Substanzen.	Polarisirt Grade, 360 auf den Kreis n. rechts.	n. links.	Spec. Dichtigkeit bei $17\frac{1}{2}$° C.	Procente der Substanzen gelöst in der Flüssigkeit.
1.	Fruchtzucker aus Trauben . .	$35\frac{1}{2}$	—	1,1056	—
2.	— — Honig . .	36	—	1,1056	—
3.	— durch Einwirkung d. Säuren auf Rohrzucker	$35\frac{1}{2}$	—	1,1056	—
4.	Fruchtzucker durch Gährung aus Rohrzucker.	36	—	1,1056	—
5.	Syrupzucker	0	0	1,105	—
6.	Milchzucker	—	43	1,102	25
7.	Traubenzucker aller Art . .	—	46	1,095	25
8.	Chlornatrium - Saccharat . . .	—	41	1,117	25
9.	Rohrzucker	—	56	1,1056	25
10.	Dextrinzucker	—	92	1,1056	—
11.	Dextrin	—	19	1,011	3,36
12.	— berechnet . . .	—	140	—	25

Mannazucker, Süssholzzucker, Glycerin, Leimzucker, Gummi, Amylon, Caramel, Glucins., Kalizuckers., Apoglucins. und deren Salze, Alkohol, Essigs., Chlornatrium liessen sämmtlich keine Circularpolarisation wahrnehmen. Kommen Stoffe, die rechts und links polarisiren, gemengt vor, so dass nach keiner Seite Farbenveränderung bemerkbar ist, so kann man die circularpolarisirende Kraft doch daran erkennen, dass im Nullpunkte statt der Verdunkelung Helligkeit eintritt.

Sehr wichtig ist, dass der Syrupszucker gar nicht polarisirt. Man ist nicht im Stande, durch Behandlung von Rohrzuckersyrup mit Weingeist Syrupszucker rein darzustellen. Dagegen gelingt es, durch sehr scharfes Kochen eine conc. Rohrzuckerlösung so zu verändern, dass sie gar nicht mehr polarisirt. Bei einem ohnehin nicht krystallisirbaren Syrupe reicht natürlich schon etwa 24stündiges Kochen hin. Die Bildung des Syrupszuckers ist stets von einer Färbung begleitet. Trommer's Kupferprobe kann in Syrupen, wo der Syrupszucker überwiegt, den Rohrzucker nicht mehr nachweisen.

An dem Versuche mit dem Harnzucker-Kochsalze sieht man, dass die Polarisationskraft der Lösung rein im Verhältnisse des Gehalts an wasser-

freiem Traubenzucker steht. — Auch der Verf. hat beobachtet, dass unzweifelhaft zuckerhaltiger Harn zuweilen doch nicht polarisirt. Dann kann nur die Gährungsfähigkeit entscheiden. *(Jahrb. für prakt. Chem. XXV. p. 65—84).*

Verbesserung des Marsh'schen Apparats, von Blancard.

Der in Fig. 14—16 auf Taf. I abgebildete Apparat des Verfassers besteht aus einem Mariotteschen Gefässe *A*, d. h. einer Glasflasche, in welche das Rohr *B* bis 4 Centim. oberhalb der Mitte des Hahns herabreicht, welche Stellung durch den Stift *F* fixirt, und nach der Linie *cc* regulirt wird. Die Flasche hat einen kupfernen Hahn *E*, dessen Schlüssel mit einem Zeiger versehen ist, der über einem Gradbogen spielt. *H* ist eine von unten nach oben, nach Litres graduirte Flasche mit 4 Tubulaturen. Durch die mittelste reicht das weite Glasrohr *I* bis auf den Boden herab, auf den beiden andern *T* und T^1 sitzen die gläsernen Hähne *K* und K^1 luftdicht auf. Die vierte Tubulatur dient zum Ablassen der Flüssigkeit. In den Hahn *T* ist das Verbrennungsrohr *L* eingefügt, dessen oberer Theil eine Eintheilung nach Millimetern besitzt. Ueber diese Theilung schiebt sich der kupferne Ring *N*, der mit drei Spitzen *X*, *Y*, *Z* versehen ist. Das Ende wird durch ein, mit der Oeffnung *O*, von 1 Millim. Durchmesser, versehenes Platinhütchen *M* verschlossen. Wenn der Ring *N* auf dem Nullpunkte der Graduirung steht, befinden sich die drei Spitzen in einer Ebne mit der Oeffnung *O*. Das Verbrennungsrohr ist in Fig. 15, das Rohr *I* in Fig. 16 besonders dargestellt.

Es dient dieser Apparat blos zum Verbrennen, nicht zum Erzeugen des Arsenikwasserstoffgases. Man füllt die Flaschen *A* und *H* mit concentrirter Kochsalzlösung (die sicher ganz arsenfrei ist); stellt dann *H* in eine ebenfalls mit Kochsalzlösung gefüllte Schüssel, entkorkt die untere Tubulatur, nachdem man K^1 mit der Gasentwicklungsflasche in Verbindung gesetzt hat, und saugt so durch das Ausfliessen der Flüssigkeit ein bestimmtes Vol. Gas, welches man an der Eintheilung abliest, auf. Nun schliesst man K^1 und die untere Tubulatur, stellt *H* unter den Hahn von *A* und öffnet diesen Hahn dergestalt, dass der Inhalt von *A* durch das Rohr *I* nach *H* fliessen, und demnach, wenn *K* offen ist, das Gas mit einer, von dem Grade der Oeffnung des Hahns abhängigen Geschwindigkeit durch das Verbrennungsrohr austreiben muss. Um jedes Schwanken zu vermeiden, wird mittels einiger Korkstücke im Innern des Rohrs ein engeres, unten geschlossenes Glasrohr eingefügt, so dass zwischen beiden ein Zwischenraum bleibt. In das kleine Rohr setzt man einen Trichter; in diesen läuft die Flüssigkeit, geht in dem kleinen Rohre hinab, wieder hinauf und fliesst dann ganz ruhig über den Rand der kleinen Röhre in dem Zwischenraume beider Röhren in die Flasche hinab.

Man sieht, dass der ganze Apparat die genaueste Regulirung der Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases beim Verbrennen zum Zwecke hat. — Aus den Versuchen, die der Verf. anstellte, geht hervor, dass man die sensibelste Flamme erhält, wenn man das Gas zu einer 1 Millim. weiten Oeffnung mit 2 Centim. Geschwindigkeit per Secunde ausströmen lässt; dass bei Anwendung ganz reiner Substanzen höchstens $\frac{1}{25000}$ Arsenikwasserstoffgas dem Vol. nach noch ungezeigt wird; dass aber natürlich die Anwesenheit von Arsen und Antimon in den Reagentien, und wie der Verf. fand, auch von Schwefel, das Erscheinen der Flecke* beschleunigt. Sind daher in der Flüssigkeit Schwefelverbindungen, die man durch Schwefelsäure und Anwendung von Wärme zersetzt, so dass sich neben dem Wasserstoffe auch Schwefelwasserstoff entwickelt, so entstehen schon durch die kleinsten Spuren von Arsenik Flecke. (*J. de Pharm.* 1841. *Sept. p.* 543—553).

* Es ist jedoch noch zu erweisen, dass dann die Flecke reines Arsen und nicht Schwefelarsen sind. Fordos und Gelis haben unter ähnlichen Umständen schwefelarsenige Flecke beobaachtet. D. Red.

Kleinere Mittheilungen.

Aufbewahrung des Mutterkorns geschieht nach Torosiewicz am besten nach der Appert'schen Methode. Der Grund davon ist nach T. darin zu suchen, dass durch das Erhitzen im Wasserbade bei dieser Methode auch die Insecteneier getödtet werden. (*B. R. XXV. p.* 230—231).

Verbena officinalis. Ein Decoct dieser Pflanze wird von Boshanov in Eriwan wiederholt als kräftiges *Antifebrile* empfohlen, was wenigstens zu einer analytischen Untersuchung der Pflanze Veranlassung geben sollte. (*B. R. XXV. p.* 91).

Hierzu zwei Steindrucktafeln No. I und II.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

25. Juni 1842. №. 28.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Verbesserungen des Brunner'schen Aspirators, von Abendroth und Bolley.

Der Brunner'sche Aspirator in seiner ursprünglichen, im Centralblatte 1836 S. 735 beschriebenen, Gestalt, hat die Unbequemlichkeit, dass man das Verbindungsrohr bei jedesmaligem Umdrehen aufbinden muss. Um nun diess zu vermeiden und den Apparat gewissermaassen selbstwirkend zu machen, sind neuerdings zwei Abänderungen empfohlen worden.

Die erste rührt von Dr. Abendroth her; sie besteht, wie das Brunner'sche Instrument, der Hauptsache nach aus zwei cylindrischen, durch Säulen mit einer gemeinschaftlichen Achse verbundenen Behältern. Die Achse ist der Länge nach durchbohrt (man kann dazu einen Pistolenlauf nehmen), in der Mitte aber durch eingegossenes Blei geschlossen, so dass die beiden Oeffnungen an den Enden, deren eine die Einströmungs-, die andre die Ausströmungsöffnung ist, nicht communiciren. Beide Behälter sind nun ferner verbunden: in der Mitte durch ein Communicationsrohr, welches nur die beiden Böden verbindet und mit einem Hahne versehen ist; nahe am Umfange durch vier Röhren, von denen je zwei am Boden des einen Behälters anfangen, durch den Boden des andern hindurch und fast bis zur Decke des andern reichen. Von diesen beiden Röhrenpaaren ist allemal die eine Röhre durch ein enges Röhrchen mit der Einströmungshälfte der Achse, die andere aber, welche von einer zweiten weiteren, am Ende geschlossnen und bald bis zum Boden des entsprechenden Behälters reichenden Röhre umgeben ist, durch ein gleiches Röhrchen mit der Ausströmungshälfte verbunden. — Ist

nun der obere Behälter gefüllt, und man öffnet den Communicationshahn, so ist ganz klar, dass durch die eine Röhre Luft einströmen wird, während die andre durch das Wasser, welches die umgebende Röhre sperrt, geschlossen ist; in der untern Hälfte dagegen wird die Luft durch die Doppelröhre entweichen, während die einfache durch das einströmende Wasser gesperrt ist. Ist die obere Hälfte leer, so dreht man den Apparat in der Richtung um, dass sich das einfache Rohr bei horizontaler Stellung des Aspirators leeren kann und es beginnt dasselbe Spiel von Neuem. Der Apparat darf natürlich nie ganz voll gemacht werden *(Abbildung s. Pogg. Annal. LIII. pag. 617 — 619)*. Auf andre Weise hat Bolley denselben Zweck durch den auf Taf. I in Fig. 6—10 dargestellten Apparat zu erreichen gesucht. Fig. 6 und 7 sind in ein Zehntel der wirklichen Grösse, die Fig. 8, 9 und 10 in halber Grösse gezeichnet.

Fig. 6 Aufriss, Fig. 7 Grundriss des Aspirators. *a, a, a,* ein Dreifuss, in dessen Mitte ein senkrechter Pfahl befestigt ist. Der Fuss *a'* ist etwas länger als die beiden andern. *b*, ein Holzscheit, in dessen Mitte der mit Muttern befestigte Nagel *c* eingesteckt ist, und um welchen diess Scheit gedreht werden kann. *d, d,* Backen, die an beiden Enden des Holzstücks *b* angefügt sind und welche, wie Fig. 7 zeigt, ausgeschnitten sind, so dass die Blechcylinder *e* in dieselben, wie in Lager passen. *e, e*, Blechcylinder, welche in der Fig. 6 gezeichneten Lage senkrecht über einander stehen, und mit Blechflügeln auf die Backen *d* festgemacht sind. *f, f,* Glasröhren, die an den cylindrischen Wänden der Blechgefässe aussen angebracht sind, und oben und unten mit denselben communiciren. Sie dienen, wie die ähnlichen Vorrichtungen an Gasometern oder Dampfkesseln, um das Niveau der innen enthaltenen Flüssigkeiten beobachten zu können. *g*, eine Röhre, die mit beiden Cylindern *e* luftdicht verbunden ist und in deren Mitte ein Hahn sich befindet, um die Communication zwischen den beiden Cylindern nach Belieben sperren oder herstellen zu können. *h, h, h, h,* zwei Schenkelröhren, die in beide Cylinder *e* gesteckt sind. Sie reichen bis zu den Boden der beiden Blechgefässe mit dem umgebogenen Theile, und die innere Mündung derselben reicht zurück bis nahe zum Boden beider Cylinder. *i, i,* Blechbüchsen, in welche die längeren Arme von *h* mit Korken luftdicht einpassen. *k, k,* rechtwinkelig gebogene Röhren, die mit ihren senkrecht gekehrten Armen in die Büchsen *i, i,* an deren Wänden angelöthet sind, und über die Hälfte in diese hineinreichen. An diesen Büchsen *i, i* befinden sich kleine Oeffnungen an dem Boden, wo die Röhren *kk* hineingehen, welche mit Korken dicht verschlossen werden. Die Röhren *k* sind mit dem andern Arme eingelöthet in *m*, einem Hahne, dessen Beschreibung weiter unten folgt. *l*, eine Messingröhre, die zweiarmig wird an der dem Hahne *m* zugekehrten

Seite. *n*, eine auf den längern Fuss *a'* befestigte Stütze, die in verticaler Richtung kleine Verschiebungen zulässt, und zum Tragen der Last des Hahnen *m* bestimmt ist.

Ist nun in der Fig. 6 gegebenen Lage des Apparates bei *l* das Gefäss angebracht, durch welches Luft geleitet werden soll, so tritt diese Luft in *l*, und wird, wenn der Hahn *g* geöffnet, der obere Cylinder *e* mit Wasser gefüllt ist, das aus diesem obern Cylinder ausströmende Wasser ersetzen müssen. Der Strom der Luft ist also durch den durchbohrten Hahn *m* in der Richtung des obern Pfeils nach *i*, durch *h* hinauf und herab und aus *h* unter den Wasserspiegel heraus in den Cylinder *e*. Die Luft im untern Cylinder *e* wird durch das herabfallende Wasser verdrängt, tritt in *h* ein nach *i* durch *k* gegen den Hahn *m*, wie die Pfeile zeigen. Dieser Hahn muss nun natürlich die Einrichtung haben, dass die aus dem untern *e* kommende Luft nicht gegen *l*, also nicht in den Apparat strömen kann, durch welchen in entgegengesetzter Richtung ein Luftstrom geführt werden soll. Die Vorrichtung am Hahne ist nun die, dass die vom untern Cylinder *e* herkommende Luft seitlich entweichen kann. Der Hahn *m* muss aber ferner so eingerichtet sein, dass nach Umkehrung der Cylinder *e*, also nach Entleerung des in der Zeichnung Fig. 6 obern in den untern, derselbe die gleiche Function versieht.

Die Fig. 8, 9 und 10 zeigen nun die nähere Einrichtung des Hahnes *m*. Fig. 8 ein senkrechter Durchschnitt nach der Linie *ef* in Fig. 9 und 10. Fig. 9 ein Querdurchschnitt nach der Linie *ab* Fig. 8. Fig. 10 ein Querdurchschnitt nach der Linie *cd* Fig. 8. *h*, die Nuss des Hahnes. *g*, die doppelt durchbohrte Lilie desselben. *k*, *k*, die dem Aspirator zugekehrten Röhren. *l*, *l*, Röhren, die in eine gemeinschaftliche münden.

In Fig. 8 hat der Hahn die Stellung, dass er umgekehrt, d. h. mit dem Griffe der Lilie nach unten gedacht werden muss, wenn die von *l* kommende Luft nach *k* und in den obern Cylinder *e* strömen soll. Es kann also in der Durchbohrung *cd* die Communication zwischen *l* und *k*, also dem obern Blechcylinder Statt finden. Die Durchbohrung in der Ebne *ab* erlaubt in dieser Stellung keinen Strom von *l* nach *k* oder von *k* nach *l*.

Fig. 10 zeigt, wie durch die beiden diametral gegenüber liegenden, in die Nuss eingelötheten Röhren ein Strom gehen kann, es ist der Strom der Luft von aussen in den obern Blechcylinder *e* Fig. 6. In Fig. 9 ist die Lilie so gedreht, dass nicht zwischen den diametral gegenüber liegenden Röhren ein Strom Statt haben kann, sondern dass der von der Seite *k* Fig. 8, also dem Aspirator, und zwar dem jedesmaligen untern Cylinder herkommende Strom nur nach *o*, einer Durchbohrung der Nuss geführt wird und dort in die äussere Luft entweicht. Eine solche an der Seite angebrachte

Durchbohrung *o* ist auch für die andre Lage des Hahnes in Fig. 10. Die Durchbohrung *s* Fig. 9 verbindet also die untere Röhre *k* Fig. 6 mit der äussern Luft durch *o*, und gleichzeitig verbindet die Durchbohrung *t* Fig. 10 den Apparat, durch welchen Luft geführt werden soll, mit dem obern Gefässe des Aspirators. Nach der Umdrehung der Gefässe *e* ist eine solche Umdrehung der Lilie des Hahnes nöthig, dass die Durchbohrung *t* mit *o* Fig. 10, die *s* mit der obern Röhre *l* Fig. 8 zusammentrifft. Weil bei diesen Umdrehungen die eingelötheten Röhren *k* rechts der Fig. 9 u. 10, einmal mit den Gegenüberstehenden (*l* bezeichnet Fig. 8) und einmal mit o Fig. 9 und 10 communiciren müssen, so ist eine Erweiterung der Durchbohrungen nach dieser Seite nöthig. Diese Erweiterung *p q*, *p q*, füllt den gleichen Kreisausschnitt, wie die Entfernungen *p′ q*,′ *p′ q′*. Damit die Drehungen immer genau passen, sind oben am Hahne Fig- 8 in der Nuss zwei, in der Lilie ein Stift angebracht, welche sich an einander in jeder der beiden Lagen anlehnen müssen. *z* endlich ist eine in die ausgehöhlte Mutter des Hahnes eingelegte Feder, welche durch ihre federnde Kraft die konische Lilie, ohne dass die Mutter zu fest angezogen, also die Reibung sehr vermehrt werden muss, in die Nuss hereinzieht.

Es wird hier noch auf die Bedeutung der Blechbüchsen *i i* aufmerksam gemacht. Wenn nämlich durch das Schütteln des Wassers beim Umdrehen der Cylinder *e e* etwas Wasser in die Röhren *h h* geworfen werden sollte, muss es zum Theil zurück in den Cylinder (den obern) laufen, zum Theil aber auch im andern Arme der Röhre *h* herabrinnen, und würde da in den Hahn *m* und nach *l* gelangen, wenn die Büchse *i* es nicht aufnähme. Deshalb sind auch die Röhren *k* bis zu einer gewissen Tiefe in *i* hineinreichend an der Wand von der Büchse festgelöthet, dass das wenige Wasser in *i* den Luftzug nicht hindern kann. Um, was oft erst nach vielen Umkehrungen des Apparats nöthig ist, dass in *i* gesammelte Wasser ablassen zu können, sind an den Boden von *i i* kleine Korke angebracht. Es ist, damit die nach *i* möglicherweise gelangende Wassermenge nicht zu gross werden könne, ferner eine kleine Vorsicht nöthig: nämlich die Röhre *g g* muss etwas tiefer in beide Cylinder *e* hereinreichen, als die Mündung der Röhre *h h*. Ist z. B. in der Fig. 6 der Wasserstand in beiden Cylindern, wie die punktirte Linie anzeigt, so kann, weil *g* im obern Cylinder so tief einreicht, der untere Cylinder nicht voller werden, also die Mündung von *h* in diesem Cylinder nicht unter Wasser kommen.

Die Handhabung des Apparats fordert nun bei jeder Umdrehung nichts weiter als eine gleichzeitige, theilweise durch die Stifte *g* beschränkte Umdrehung der Lilie des Hahns *m*, während bei Dr. Abendroth's Vorrichtung immer noch Umdrehung mehrerer Hähne erfordert wird. Es ist bei *l* Fig. 8

angedeutet, wie verhindert wird, dass der Apparat, in welchem der Luftzug hervorgebracht werden soll, im geringsten erschüttert werde, *l* ist nämlich mit einer Hülse, die eingeschmirgelt und mit einem Bajonetschlusse versehen ist, durch einen Stift verbunden, so dass sich der Apparat in dem halbkreisförmigen Ausschnitte der Hülse drehen kann, ohne dass diese selbst sich drehen muss. *(Ann. der Ch. und Pharm. XLV. p.* 322—328*)*,

---

Untersuchungen über die wahre Constitution der atmosphärischen Luft, von Dumas und Boussingault.

Es ist bekanntlich noch nicht völlig erwiesen, ob die atmosphärische Luft ein constantes Gemenge an 21 Sauerstoff und 79 Stickstoff, oder nach Dalton ein in der Höhe sauerstoffärmer werdendes Gemenge beider Gase, oder endlich nach Prout und Thomson eine wirkliche feste Verbindung von 20 O und 80 N sei. Alle bekannte Erfahrungen sprechen allerdings am meisten zu Gunsten der ersten Ansicht. — Um zu entscheiden, musste man eine Untersuchungsmethode wählen, die beide Bestandtheile direct durch Wägung bestimmte, also von den Annahmen über das spec. Gewicht beider Gase, so wie von den Annahmen über die Zusammensetzung einer erst mit Hülfe der Luft erzeugten Verbindung völlig unabhängig war.

Das Einfachste war, einen Ballon *B* Fig. 1 (Taf. I), der durch Verbindung des Hahnstücks *R* mit einer Luftpumpe luftleer gemacht wurde, durch ein Röhrchen mit einem Rohre *C C* zu verbinden, welches mit metallischem, durch Wasserstoffgas reducirten Kupferpulver erfüllt wurde und mittels des Hahnes *r r* ebenfalls luftleer gemacht werden konnte. Man erhitzte das Kupfer zum Rothglühen, öffnete dann den abwärts gekehrten Hahn *r* und liess so die Luft durch das Kupfer hindurch in den Ballon treten. Natürlich blieb aller Sauerstoff beim Kupfer, und sein Gewicht ergab sich durch die Zunahme des Rohrs *C C*; im Ballon hatte man aber reines Stickstoffgas. Der Ballon wurde gewogen, dann wieder luftleer gemacht und abermals gewogen; die Differenz war das Gewicht des Stickstoffs. Die einströmende Luft musste aber von Feuchtigkeit und Kohlensäure befreit werden, daher liess man sie nicht unmittelbar, sondern durch ein System von Röhren einströmen; enthaltend einen Liebig'schen Kaliapparat *L*, zwei Röhren mit durch Kalilauge befeuchtetem Bimssteine *T T*, eine Röhre mit Aetzkali in Stückchen *T'*, eine Röhre mit dergl. ausgeglühten *T''*, eine Liebig'sche Röhre mit conc. Schwefelsäure *L'* und zwei Röhren mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein T''', T''.,

Die Verf. überzeugten sich, dass das glühende Kupferpulver selbst sehr schnell einströmender Luft den Sauerstoff so vollständig entzieht, dass immer nur die ersten 2—3 Centim. der Kupferschicht oxydirt werden. Auf das Austrocknen des Kupferrohrs, welches am besten so geschieht, dass man im glühenden Zustande einige Litres Luft hindurch zieht und das Rohr dann sogleich luftleer macht, ist natürlich die grösste Sorgfalt zu wenden. — Ueber die beim Wägen des Stickstoffs angewendeten Verfahrungsarten wird nachher bei Bestimmung des spec. Gewichts der Gasarten die Rede sein. — Man fand im Mittel 23,0 p. c. Sauerstoff dem Gewichte nach.

Die durch Wägung erlangten Resultate können nun aber nur mit Hülfe genauer Kenntniss der specifischen Gewichte der Gasarten auf *Volumina* berechnet werden. Die Verf. hielten es für nöthig, die spec. Gewichte des Sauerstoffs und Stickstoffs nochmals genau zu bestimmen und bedienten sich dazu folgender Verfahrungsweise.

Man liess das vollkommen reine und trockne Gas aus dem Entwicklungsapparate, in welchem man stets eine etwas höhere Pressung, als die atmosphärische, erhielt, in einen luftleer gemachten Ballon überströmen, machte den Ballon wieder luftleer, füllte ihn von Neuem mit dem Gase, liess dann die Temperatur des Ballons sich vollständig mit der Temp. der Umgebung ausgleichen, schloss hierauf den Hahn des Ballons, brachte den Ballon an eine Waage, wo man sein Gewicht bei bestimmter Temperatur genau ermittelte, und wog hierauf denselben Ballon, ebenfalls bei bekannter Temp. und Luftdruck, im luftleeren Zustande und gefüllt mit trockner atmosphärischer Luft. Diese drei Wägungen lieferten natürlich das Gewicht des Gases und das Gewicht eines gleichen Volumens trockner atmosphärischer Luft. Letzteres in das erste dividirt giebt das specifische Gewicht. Um alle hierbei nöthigen Bedingungen zu erreichen, bediente man sich folgender Apparate.

Was erstens die Erzeugung der Gase anlangt, so wurde das Stickstoffgas ganz in dem oben beschriebenen Apparate erzeugt, der zu diesem Ende auf die Fig. 2 ersichtliche Weise (mit Einschiebung eines kleinen Ballons, mittels dessen man den grossen zu Ausgleichung des Drucks in Communication mit der Luft setzt) mit dem auf später zu beschreibende Weise eingerichteten Ballon verbunden wurde. — Die atmosphärische Luft zur letzten Wägung liess man durch ein Röhrensystem streichen, welches dem beschriebenen, bis auf die Röhre mit Kupfer, glich. — Das Sauerstoffgas wurde in dem Apparate Fig. 6 aus Braunstein und Schwefelsäure entwickelt. Es ist hier *B* der auf einer Schale von Metalldraht über dem Ofen stehende Entwicklungsballon, G eine Caoutchoucröhre, wodurch es einerseits mit dem Entbindungsrohre, andrerseits mit einem Rohre verbunden wird, welches unten bei *E* durch Quecksilber gesperrt und in das durch die Caoutchoucröhren

$c\,c$ ein Hahn r eingefügt ist. Durch den Schirm $c\,c$ wird G gegen die Wirkung der Hitze geschützt. Das Gas gelangt nun durch Röhren, deren Verbindung durch Caoutchouröhrchen $c\,c\,c$ hergestellt ist und in die an zwei Stellen Hähne r' r'' eingefügt sind (zuletzt ist auch noch ein bei E' mit Quecksilber gesperrtes absteigendes Rohr $p\,q$ angebracht) in ein System von Flaschen und Absorptionsapparaten, von denen in der Abbildung nur Anfang und Ende dargestellt ist. Sie sind: eine abgekühlte leere WOULF'sche Flasche F, eine dergleichen, mit Kalilauge befeuchtete Glasstücke enthaltend F', ein LIEBIG'scher Kaliapparat L, vier Röhren mit Kalibimsstein und Amianthpfropfen, eine LIEBIG'sche Röhre mit Barytwasser, eine Röhre mit Aetzkalistücken, eine WOULF'sche Flasche mit conc. Schwefels., zwei Röhren mit schwefels. Bimsstein, endlich ein kleines, tarirtes Röhrchen mit schwefelsaurem Bimsstein T''', um sich von der völligen Trockenheit dadurch zu überzeugen, dass es an Gewicht nicht zunimmt. Die Hähne $r\,r'\,r''$ dienen, den Raum des ganzen Systems luftleer zu machen, während der Entwicklung den Druck im Innern zu reguliren und zuletzt die innere Pressung der äussern gleich zu machen.

Der Ballon, $E\,F$ Fig. 6, ist mit folgenden, Fig. 3, 4 und 5 in grösserem Maassstabe dargestellten Einrichtungen versehen: Auf dem Halse ist eine messingne Dille $D\,D$ luftdicht aufgekittet. In diese ist, mit dazwischen geschobner caoutchoucgetränkter Lederscheibe $r\,r'$, die untere Dille eines Glasrohrs $T\,T'$ ($m\,n$ in Fig. 6) eingeschraubt, welches oberhalb mit dem messingnen Hahne in $R\,R'$ auf gleiche Weise in fester Verbindung steht. An der untern Schraube $p\,p$ des Hahns ist, ohne die freie Passage zu beeinträchtigen, ein Haken f' angebracht, an welchem man das Thermometer $t\,t'$ (k in Fig. 6), dessen Kugel in dem Ballon sich befindet und dessen Scala, noch $\frac{1}{100}$ Grade C angebend, durch die Röhre $T\,T$ gesehen werden kann, aufhängt. Das obere Ende des Hahns R wird mit der Entbindungsröhre verbunden. Der Schlüssel dieses Hahnes q hat keine kreisförmige Bohrung, sondern eine Spalte f und ist ausserhalb mit einem Kreisbogen $c\,c$ versehen, dessen Eintheilung sich dicht hinter einem am Hahnkörper befestigten Zeiger verschiebt, so dass man die Oeffnung genau reguliren kann. Behufs der Wägungen schraubt man R von der Entbindungsröhre los und schiebt darüber mittels einer Bajonettliderung den Haken $C\,C$, vermittels dessen man das Ganze an der Waage aufhängt.

Während des Füllens befindet sich der Ballon in einem doppelten Gehäuse von Zinkblech $c\,c$ (Fig. 6 im Durchschnitte), dessen doppelte Wände 2 Decimeter Zwischenraum haben und mit Wasser gefüllt sind, dessen Temperatur durch den Thermometer $V\,V$ beobachtet wird. Auf das Gehäuse passt ein Deckel $M\,N$ (Fig. 7 von oben), welcher ebenfalls doppelt ist und

Wasser enthält, durch *v v* gefüllt werden kann und mittels der Röhren *s s* die Thermometer *V V* durchlässt. Man lässt den Ballon so lange in dem Gehäuse, ehe man den Hahn schliesst, bis die Angaben von *V* und *K* genau stimmen, *K* aber ¾ Stunde lang constant geblieben ist. Anfangs ist allemal das Gas, schon wegen des schnellen Hineinstürzens in den Ballon, wärmer.

Die angewendete Fortin'sche Waage, Fig. 1 Taf. II ruht auf einem mit Blei gefütterten Schranke *M N* (Fig. 1 und 2, Taf. II), der durch Schrauben *V V* horizontal gestellt und durch Strohdecken *p p* vor Erschütterungen möglichst gesichert wird. Auf dem Boden des Gehäuses steht ein Gefäss *C* mit Aetzkalk, um trockne Luft zu erhalten. An den Thüren des Schrankes *e f* sind Thermometer. Hygrometer, Barometer, und Schieber *P P'* angebracht, durch deren einen man, ohne den Schrank zu öffnen, den Ballon an die Waage hängen kann, nachdem er lange genug im Schranke verweilt hat, um zwischen der Angabe des Thermometers *T* und des im Ballon befindlichen hinreichende Uebereinstimmung herbeizuführen. — Die Wägungen werden so oft wiederholt, bis 3—4 aufeinanderfolgende ganz genau übereinstimmen.

Die grosse Genauigkeit, welche von dieser Methode zu erwarten ist, geht aus der Beschreibung genügend hervor.

Was nun die mit Anwendung der beschriebenen Methoden erlangten Resultate anlangt, so begnügen wir uns, mit Uebergehung der Details der einzelnen Versuche, nur die Endresultate mitzutheilen.

Man fand in sechs zu Paris bei schönem Wetter* am 27., 28. u. 29. April angestellten Versuchen in der von Wasserdampf und Kohlens. freien atmosphärischen Luft:

							im Mittel
O	22,92	22,92	23,03	23,09	23,03	23,04	23,01
N	77,08	77,08	76,97	76,91	76,97	76,96	76,99
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Nimmt man nun mit Berzelius an, dass das spec. Gew. des Sauerstoffs = 1,1026, des Stickstoffs = 0,976 sei, so ergiebt sich hiernach für das spec. Gewicht der Luft 0,9975 oder ein Fehler von ¼ p. c. Anders verhält es sich mit den durch die Verf. bestimmten spec. Gew. Man fand für Sauerstoff 1,1055 — 1,1058 — 1,1057, im Mittel 1,1057, für

* Bei Regenwetter fand man am 20. Juli 23,01—23,00 O; bei bedecktem Himmel am 22. Sept. 22,89 O, nachdem 2 Stunden vorher an derselben Stelle 23,07 O gefunden worden waren. Der Einfluss von Wind und Regen scheint hiernach doch bemerklich.

Stickstoff 0,970 — 0,972 — 0,974, im Mittel 0,972. Nun ist aber $\frac{23,00}{1,1057} + \frac{77,00}{0,972} = 100,02$ oder $\frac{23,01}{1,1057} + \frac{76,99}{0,972} = 100,00$. Man kann demnach hinreichend genau annehmen, die Luft bestehe aus 23,0 O und 77 N dem Gewichte, aus 20,8 O und 79,2 N dem Volumen nach. — Diese Zusammensetzung kann aber local viele Veränderungen erleiden; das Regenwasser nimmt mehr Sauerstoff, als Stickstoff auf; beim Gefriren verliert das W. umgekehrt mehr Sauerstoff; Verbrennungs- und Athmungsprocesse u. s. w. verändern die Luft. Aber solche locale Veränderungen gleichen sich so schnell wieder aus, dass sie kaum bemerkbar werden. An einem Regentage fand man zu Paris 23,015 O. Im Laboratorium enthielt die Luft nur 22,3 O.

Es fragt sich, ob die Luft in verschiedenen Höhen über der Atmosphäre ihre Zusammensetzung ändere. Boussingault fand in Santa Fé de Bogota, 2650 M. über dem Meere, 20,65 O dem Volumen nach, in Ibaqué (1323 M.) 20,70, in Mariquita (548 M.) 20,77. Diese Zahlen weichen kaum von den oben gegebenen ab. — Brunner, der seine Analysen nach der im Centralbl. 1836 S. 736 beschriebenen Methode anstellte * fand in Bern im Mittel 20,821 Vol. Ox, auf dem Gipfel des Faulhorns 23,01 O dem Gewichte nach in der Luft. Verver fand nach dem Brunner'schen Verfahren zu Gröningen 22,998 O dem Gewichte nach. Es müssen also offenbar die älteren Versuche Dalton's u. s. w., die eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Luft verschiedener Höhen andeuten, unrichtig sein (in Folge mangelhafter Methoden), oder es müsste sich die Zusammensetzung der Luft seitdem geändert haben. Letzteres ist nicht der Fall, denn das Gewicht eines Litres Luft ist nach genauen Versuchen der Verf. heute noch 1,299, wie es früher Biot und Arago fanden.

Die Herren Bravais und Martin haben auf einer Reise in die Schweiz kürzlich die Luft des Faulhorns ebenfalls und zwar in verabredeten Stunden analysirt und im Mittel von 5 Versuchen 22,97 O gefunden. Zu derselben Stunde fanden die Verf. in Paris *(jardin des plantes)* im Mittel von drei Versuchen 23,029 O. — Ausserdem sind Analysen der Luft in der letzten Zeit nach demselben Verfahren angestellt worden: Von de Marignac in Genf: 23,01 — 23,00 — 22,97 O; von Lévy in Copenhagen: 23,00 — 23,02 — 22,96 — 22,99 — 23,01 O; auf dem Meere: 22,57 — 22,58 — 22,56 O; an der Küste bei Cronborg 22,998 — 22,575 —

* Brunner hat in den Ann. de Ch. et de Phys. Trois Sér. III. p. 305. ff. seine Methoden bekannt gemacht, ohne wesentliche Abänderungen gegen unsere früheren Mittheilungen. D. Red.

23,016 O. Es scheint hiernach, als wenn die Seeluft etwas sauerstoffärmer sei. —

In den zuletzt erwähnten Versuchen bedienten sich die Analytiker zum Theil folgender, zum Sammeln der Luft auf Reisen geeigneter Apparate: Man versieht sich mit Ballons, auf deren Hals *d* Fig. 10 man einen hohlen Hornkegel *cc* aufsetzt, darüber eine Kappe *bb* von Caoutchouc zieht und diese durch Seidenschnuren einerseits an den Hals, andrerseits an den Hahn *a* luftdicht festbindet. Dieser Hahn ist in Fig. 11 *R* besonders abgebildet. Ist der Ballon luftleer gemacht, so schliesst man den Schlüssel *c* des Hahns, stülpt über denselben erst das Bleihütchen *DD* Fig. 9, dass es auf der Scheibe *ee* des Hahns aufsteht, und zieht dann die Caoutchouchülse *mm* Fig. 9 darüber und bindet sie unter *e* fest. Da aber Caoutchouc nicht absolut undurchdringlich für Gase ist, wie Peyron zeigte, so wird das Ganze noch mit einem Caoutchoucschlauche umgeben, der mit Oel gefüllt und mit einem Hahne versehen ist (s. Fig. 13). So kann man die luftleeren Ballons leicht mit sich führen. Kurz vor dem Gebrauche prüft man noch ihre Luftleere, indem man mit dem Hahne eine gebogne Röhre verbindet, die in Quecksilber taucht, und dann den Hahn öffnet. Man kann mehrere solche Ballons auf die Fig. 12 ersichtliche Weise verbinden. Der Gebrauch solcher Ballons ist von selbst klar. *(Ann. de Chem. et de Phys. Trois. Sér. III. p. 257—305).*

Wackenroder, über Fällbarkeit mancher sauren Salzauflösungen durch Säuren.

Bekannt genug ist die Fällbarkeit mancher Salze durch ein Uebermaass derselben Säure, welche in den Salzen enthalten ist, z. B. des salpetersauren Baryts aus concentrirter Lösung durch concentrirte Salpetersäure. Man kann nicht zweifelhaft sein, dass Fällungen dieser Art blos eine Folge sind von Wasserentziehung durch die concentrirte Säure. Deshalb verschwindet auch das gefällte Salz sogleich wieder, wenn eine hinreichende Menge von Wasser hinzugefügt wird. Wo durch die hinzugefügte Säure saure Salze entstehen, kann kein Niederschlag gebildet werden. In allen Fällen, in denen die Löslichkeit der Salze durch überschüssige Säure vermehrt wird, muss man die Erzeugung löslicher saurer Salze voraussetzen. Daher muss es auch ein lösliches saures schwefelsaures Bleioxyd geben, und zwar in der englischen Schwefelsäure. Jedermann weiss, dass auch die vollkommen klare

Schwefelsäure, welche in den Bleikammern bereitet wurde, beim Verdünnen mit Wasser oftmals eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Bleioxyde abscheidet. Stellt man eine solche Säure eine lange Zeit hindurch an eine eben nicht feuchte Atmosphäre, so erhält man kleine gut ausgebildete Krystalle des Bleisalzes. Ein wichtiger Unterschied zwischen dem sauren schwefelsauren Bleioxyde und den übrigen sauren Salzen besteht aber darin, dass jenes durch Wasser so vollständig zerlegt wird, dass keine Spur desselben in der hinreichend verdünnten Schwefelsäure aufgelöst zurückbleibt.

Wichtiger noch für die analytische Chemie ist die Fällbarkeit mancher Salze, namentlich der schwefelsauren und oxalsauren, durch überschüssige Säure, wenn sie in andern Säuren, namentlich in Salpetersäure oder Salzsäure aufgelöst waren. Löst man z. B. schwefelsaures Quecksilberoxydul in verdünnter Salpetersäure auf, so lässt sich das Salz durch einen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis auf ein Minimum wieder abscheiden. Wenn man eine Auflösung des schwefelsauren Bleioxyds in verdünnter Salpetersäure mit verdünnter Salzsäure oder Phosphorsäure vermischt, so entsteht gar keine Trübung, aber wohl, wenn anstatt dessen Weinsäure in hinlänglicher Menge hinzugefügt worden; am vollständigsten jedoch ist die Fällung durch verdünnte Schwefelsäure selbst. Ein ganz analoger Fall findet Statt bei der Fällung mancher Metalloxyde aus ihrer ammoniakalischen Auflösung durch ätzendes Kali ohne Anwendung von Wärme. Nicht nur das Nickeloxyd, sondern auch das Kobalt-, Kupfer- und Kadmiumoxyd werden aus ihrer Verbindung mit Ammoniak durch Kali doch wohl nur deswegen abgeschieden, weil die beiden Alkalien, ungeachtet ihrer grossen chemischen Aehnlichkeit, dennoch sich stärker anziehen, als das Ammoniak und die Metalloxyde. Das Verhältniss, in welches zwei chemisch sehr ähnliche Körper treten in Bezug auf einen dritten, um diesen aus seiner Auflösung zu fällen, mag mit „Paralyse" bezeichnet sein.

Von verdünnter Salpetersäure wird das schwefels. Bleioxyd zwar schwierig, aber vollkommen und in nicht geringer Menge aufgelöst. Wird dieser Auflösung nun wieder verdünnte Schwefelsäure, und zwar um so viel mehr hinzugefügt, als die Menge der hinzugesetzten Salpetersäure vermehrt worden: so wird das Bleioxyd, wenngleich erst allmälig, doch zuletzt vollkommen wieder niedergeschlagen als schwefelsaures Bleioxyd. Wenigstens in dem Falle ist die Fällung eine vollständige zu nennen, wo keine übergrosse Menge von Salpetersäure vorhanden ist. Die schwefelsauren Alkalien fällen aus solcher stark sauren Auflösung das Bleioxyd gar nicht, oder doch mindestens unvollständig. Aus der neutralen oder sauren Auflösung einer bleihaltigen Verbindung in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure lässt sich daher am allerleichtesten das Blei abscheiden und am ge-

nauesten quantitativ bestimmen, wenn so viel und so lange verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt wird, bis auch nach längerem Stehen keine weitere Trübung mehr Statt findet. Auf diese Weise kann sehr einfach und sehr genau die Zusammensetzung des phosphorsauren und arseniksauren Bleioxyds ausgemittelt, und folglich können auch sehr leicht Phosphorsäure und Arseniksäure quantitativ bestimmt werden. Man braucht nur eine beliebige Menge des wasserfreien Bleisalzes, welches man bei der Analyse durch Fällung der Säuren mit essigsaurem Bleioxyde erhalten hat, in so viel verdünnter Salpetersäure, als nöthig ist, in der Wärme aufzulösen und dann verdünnte Schwefelsäure in guter Menge hinzuzufügen. Es bleibt alsdann so wenig Bleioxyd unausgefällt, dass es in der Regel vernachlässigt, und nur dadurch ausgemittelt werden kann, dass man die sehr saure Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt oder übersättigt und nun mit Schwefelwasserstoffgas behandelt.

Wenn man die grosse Menge freier Salpetersäure oder Salzsäure nicht vermindert durch Abdampfen oder Neutralisiren, so kann eine kleine Menge von Bleioxyd nicht durch Schwefelwasserstoff in Schwefelblei verwandelt werden. Wird eine verdünnte Bleisolution mit Schwefelammonium versetzt, so entsteht Schwefelblei, welches sowohl in mässig starker Salpetersäure, als auch Salzsäure vollkommen und nicht allzuschwer wieder auflöslich ist. Man kann durch diese Auflösungen, besonders durch die salzsaure, lange Zeit hindurch Schwefelwasserstoffgas strömen lassen ohne allen Erfolg. So wie man aber die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, fällt schwarzes Schwefelblei nieder, und zwar nach hinlänglichem Zusatze von Wasser auch vollständig.

Die Oxalsäure zeigt eben so auffallende Beispiele von Paralyse anderer Säuren. Vermischt man z. B. eine mit hinreichender Menge von Salzsäure angesäuerte Lösung von Chlorstrontium mit Oxalsäure, so entsteht keine Trübung. Setzt man aber ein wenig Kalk hinzu, so entsteht eine Trübung. Es wird also die Salzsäure wohl in Betreff des Kalks, aber nicht des Strontians durch die Oxalsäure paralysirt. Uebrigens ist aber die Fällung des Kalks durch oxalsaures Kali vollständiger, als durch Oxalsäure. Auch Zink-, Blei- und Kupferoxyd kann man an den entstehenden Trübungen in den verdünnten sauren Auflösungen des Kadmiumoxyds, des Manganoxyduls, des Baryts u. s. w. durch eine angemessene Menge hinzugefügter Oxalsäure entdecken und nachweisen. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XLI. p. 318—322).*

Kleinere Mittheilungen.

Löslichkeit mehrer Salze in salpeters. Quecksilberoxyde, von Wackenroder. Ein für die analytische Chemie wichtiger Umstand

ist die Auflöslichkeit des Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan- und Schwefelcyansilbers in salpetersaurem Quecksilberoxyde, und die Unauflöslichkeit des Cyaneisensilbers, Schwefel- und Selensilbers in demselben. Diese Auflösungen sind von eigenthümlicher und sonderbarer Art. Man kann z. B. aus der Auflösung des Cyansilbers in salpetersaurem Quecksilberoxyde nichts niederschlagen durch Salpetersäure oder salpetersaures Silberoxyd; aber von einer hinreichenden Menge von Cyanwasserstoffsäure wird Cyansilber, und von Salzsäure und von Chlormetallen wird Chlorsilber daraus gefällt. Hingegen wird das Chlorsilber aus solcher Auflösung leicht wieder gefällf durch Salzsäure, Chlornatrium oder Salmiak, so wie auch ziemlich vollständig durch einen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd, aber nicht durch Salpetersäure. Das Quecksilberchlorür, -Bromür und -Jodür lösen sich ebenfalls mit Leichtigkeit in salpetersaurem Quecksilberoxyde auf. Aus diesen Auflösungen kann nur durch ein grosses Uebermaass von Chlornatrium, also bis zur gänzlichen Umwandelung des salpetersauren Quecksilberoxyds in Chlorid, wieder Quecksilberchlorür abgeschieden werden. (*Ann. der Ch. und Pharm. XLI. p.* 317).

Löslichkeit der Quecksilberoxydsalze in Salmiak und Kochsalz, von Wackenroder. Das neutrale salpetersaure Quecksilberoxyd, welches man durch Auflösen des Quecksilbers in überschüssiger Salpetersäure und durch Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz am besten darstellt, und das durch Vermischen mit Chlornatrium seine saure Reaction vollkommen verliert, bringt mit den neutralen Salzen aller Säuren und Halogene, ausgenommen Chlor, Brom und chlorige Säure, meistens charakteristische Niederschläge hervor. Die entstandenen Salze lösen sich aber sämmtlich, bis auf das Jod-, Selen- und Schwefelquecksilber in Salmiak leicht auf. Diese Auflöslichkeit beruht offenbar auf der Umänderung des Quecksilberoxyds in Quecksilberchlorid. Die leichte Umwandlung findet ebenfalls, und wahrscheinlich in allen Fällen, eben so gut durch Chlornatrium Statt. Auch die mannichfaltigen Niederschläge, welche das neutrale salpetersaure Quecksilberoxyd mit den Salzen der organischen Säuren hervorbringt, verhalten sich gleich, oder nur ähnlich. Denn da, wo in den entstandenen Salzen, z. B. im gallussauren Quecksilberoxyde, sogleich oder allmälig eine Desoxydation des Quecksilberoxyds durch die organische Säure Statt findet, erfolgt die Auflösung der Niederschläge durch Chlornatrium nur unter Ausscheidung von Quecksilberchlorür. (*Ann. der Ch. u. Pharm. XLI. p.* 316).

Löslichkeit von schwefels. Kalk und Strontian in Clornatrium, von Wackenroder. Während der schwefelsaure Baryt von Kochsalzlösung gar nicht aufgenommen wird, löst sich der schwefelsaure Strontian langsam, aber vollkommen darin auf. Verdünnte Schwefelsäure schlägt den Strontian aus dieser Auflösung vollständig wieder nieder. Der schwefelsaure Kalk aber löst sich sehr leicht in Kochsalzlösung auf und kann durch verdünnte Schwefelsäure nicht wieder gefällt werden. (*Ann. der Ch. und Pharm. XLI. p.* 316).

Salicin ist von Riegel nach der Herberger'schen Methode auch aus der Rinde der jungen Zweige und den Blättern von *Salix fragilis L.*,

so wie aus der jungen Rinde von *S. caprea L.* (aus 16 Unzen Rinde 165 Gran) dargestellt worden. (*Jahrb. f. pr. Pharm.* 1842. *S.* 35).

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches

Central-Blatt

für

1842.

Dreizehnter Jahrgang.

Zweiter Band,
von No. 29. bis No. 58.

Mit zwei Steindrucktafeln.

Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.

Pharmaceutisches Central Blatt.

2. Juli 1842. №. 29.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Methode zur sichern Unterscheidung des Arsens vom Antimon in sehr geringen Mengen, von H. Wackenroder.

Die Pariser Akademie der Wissenschaften hatte, wahrscheinlich veranlasst durch einen berüchtigt gewordenen Criminalprocess, vor Kurzem eine Commission ernannt, unter Anderm auch zu dem Zwecke, die Zuverlässigkeit des bekannten Marsh'schen Apparates zu prüfen. Regnault hat nunmehr über die Arbeiten dieser Commission einen interessanten Bericht geliefert, welcher im *Centralblatte* 1841. *Seite* 769 im Auszuge mitgetheilt worden ist. Der Bericht bestätigt die völlige Unstatthaftigkeit der Schlussfolgerung, nach dem blosssn Erscheinen von schwarzen Flecken, welche das angezündete Wasserstoffgas auf Porcellan oder andern kalten Körpern hervorbringt, die Gegenwart von Arsen als erwiesen anzusehen.

Die Commission betrachtet den Apparat vielmehr nur als Mittel, das Metall zu concentriren, um alsdann die chemischen Charaktere desselben zu constatiren. Wenn aber die Flecken zu gering sind, um mit Reagentien geprüft werden zu können, so müssen sie, nach der gewiss sehr annehmbaren Ansicht der Commission, nur als sehr zweifelhafte Anzeigen des Arsens gelten.

In dem Berichte wird, wie auch wohl zu erwarten stand, zuvörderst des wohl zu berücksichtigenden Nebenumstandes gedacht, dass die reine Wasserstoffgasflamme auf Krystallglas und weissem Steinzeug mit Bleiglasur braune Flecken in Folge der Reduction des Bleies hervorbringe.

Dieser, wie es scheint, zuerst von COULIER bestimmt ausgesprochenen Wahrnehmung muss ich hinzufügen, dass die Bleiflecken selbst ganz schwarz und den Arsenflecken durchaus ähnlich werden können. Die Flecken erscheinen am stärksten, wenn man anstatt der Wasserstoffgasflamme die reducirende Löthrohrflamme auf das Steinzeug richtet. Eben auf diese Weise lässt sich in jeder verdächtigen Glasur auf Steinzeug, oder Porcellan, der Bleigehalt am leichtesten und sichersten entdecken. Man wendet aber zu dieser Probe besser die Oelflamme an, als die Weingeistflamme. Durch die stärkere Hitze der letztern wird nicht allein leichter ein Zerspringen des Porzellans oder Steinzeuges veranlasst, sondern es wird auch das Blei weniger leicht davon reducirt. Bei der Benutzung der Löthrohrölflamme darf man sich jedoch nicht täuschen lassen von den Kohlenflecken, welche sich aus dieser Flamme öfters auf der weissen Unterlage absetzen. Diese Flecken verschwinden aber sehr leicht und meistens von selbst wieder, während des fortgesetzten Erhitzens, und haften ausserdem nicht fest an dem Porcellan. Dadurch unterscheiden sie sich hinlänglich von den Metallflecken, die aus der Glasur des Steinzeuges entstehen, so wie auch von denen, welche die Wasserstoffgasflamme absetzt. Die von ORFILA sogenannten Fettflecken erzeugen sich zuweilen aus der Wasserstoffgasflamme, wenn das Gas aus einer mit organischen Materien vermischten Flüssigkeit mittels Zinks und Schwefelsäure entwickelt wird. Sie können doch wohl im Wesentlichen nichts anders sein, als der Russ der Löthrohrflamme.

Auch der andern braunen Flecken, welche DANGER und FLANDIN aus unvollständig verkohlten Materien sich bilden sahen, und welche aus schwefligsaurem und phosphorigsaurem Ammoniak nebst einer organischen Substanz bestanden, gedenkt der Bericht. Dagegen vermisst man darin eine Bemerkung, über die Ablagerung von Schwefel aus der Flamme, welche sich vorübergehend zeigt, wenn dem Wasserstoffgase irgendwie Schwefelwasserstoffgas beigemengt ist. Zersetzt man in dem Apparate Schwefelantimon, so bekommen die schwarzen glänzenden Antimonflecken auf dem Porcellan öfters einen starken orangefarbenen Rand.

Ich habe mich schon seit langer Zeit davon überzeugt, dass, wenn sich auch nur kleine Flecken von Arsen oder Antimon auf dem Porcellan bilden, jedesmal auch ein Metallanflug entsteht in der mit der Spiritusflamme stark erhitzten, nicht zu weiten Glasröhre.

Die Mitglieder der Pariser Commission, THENARD, DUMAS und BOUSSINGAULT, überbieten nun diese Wahrnehmung, die auch Andern nicht wird entgangen sein. Sie erhielten bei dem Hindurchströmen des entwickelten Wasserstoffgases durch eine stark erhitzte Glasröhre selbst dann noch einen merklichen Arsenring, wenn das Gas keinen Flecken mehr auf Porcellan her-

vorbrachte. Es wundert mich einigermaassen, dass die Commission dem Anfluge in der Glasröhre so wenig Aufmerksamkeit geschenkt hat. Der Anflug aber verdient, meiner Meinung nach, mehr Berücksichtigung, als die Flecken auf dem Porcellan. Offenbar kann man sicherer operiren mit dem in der Glasröhre concentrirten Metalle, als mit den auf dem Porcellan zerstreuten und fest anhaftenden Metallflecken.

Insbesondere wird man dieser Ansicht in dem Falle beipflichten, wo es sich handelt um die Unterscheidung sehr geringer Mengen Arsens von Antimon.

Dieser Umstand nun hat mich bewogen, auf einen Gegenstand zurückzukommen, der in neuester Zeit bis fast zum Uebermaasse besprochen worden ist. Daher will ich auch nicht weiter dem Pariser Berichte folgen, noch die in denselben angeführten allbekannten Regeln wiederholen, nach denen die Metallflecken auf dem Porcellan zu prüfen und vorzüglich auf nassem Wege zu untersuchen sind, um sie als Arsenflecken zu charakterisiren und namentlich von Antimonflecken zu unterscheiden.

Die von mir befolgte Methode kann, wie mir scheint, niemals irre führen. Ihre Resultate sind bei grössern, wie bei den kleinsten Mengen eines Metallanfluges gleich zuverlässig, und eben so leicht, wie schnell erreichbar. Sie wendet sich nicht zu den Flecken auf dem Porcellan, sondern zu dem Metallanfluge in der wenig weiten, aber starken, rechtwinklig gebogenen Glasröhre, welche mit der Spiritusflamme möglichst stark erhitzt wird, während das entwickelte metallhaltige Wasserstoffgas hindurchströmt und an der Spitze der Röhre angezündet verbrennt.

Der Arsenanflug unterscheidet sich im Aussehen nur sehr wenig von dem Antimonanfluge. Letzterer zeigt meistens eine ins Zinnweisse geneigte Farbe und einen stärkern Metallglanz, als ersterer. Bei 200facher Vergrösserung erscheinen beide etwas krystallinisch, jedoch nicht immer deutlich. Sind die Anflüge sehr stark, so ist zuweilen der untere Rand des Arsenanflugs etwas aufgebogen und vom Glase abgelöst.

Wird die von dem Gasentwickelungsapparate abgenommene und an der Spitze zugeschmolzene Röhre über der Spiritusflamme erhitzt, so verschwinden beide Anflüge gleich schnell und vollständig, wenn die Luft in der Röhre zur völligen Oxydation der Metalle hinreicht.

Die entstehende arsenige Säure bildet ein so ausgezeichnetes Sublimat, dass sie niemals mit Antimonoxyd oder einem andern hier möglicherweise sich bildenden Anfluge verwechselt werden kann. Schon früher hat man, namentlich auch der verstorbene Professor Edw. Turner, auf dieses Sublimat als Kennzeichen des Arsens ein Gewicht gelegt. Dem blossen Auge, oder unter der Loupe wenigstens erscheint dasselbe bestehend aus einzelnen,

glasglänzenden, körnigen Krystallen, an denen das geübte Auge die Form des regulären Octaëders oftmals erkennen kann, indessen sind sehr kleine Mengen des Sublimats, auch wenn man sie mittels der Spiritusflamme auf einer Stelle in der Glasröhre zu vereinigen gesucht hat, mit der gewöhnlichen Loupe kaum noch oder gar nicht mehr als arsenige Säure zu bestimmen. Dahingegen stellt sich jede Spur arseniger Säure, mit welcher sich unmöglich weder eine chemische Reaction, noch eine Prüfung auf den arsenikalischen Geruch vornehmen lässt, ganz unzweifelhaft dar, wenn man die Glasröhre behutsam zerschlägt, und die Splitter unter das zusammengesetzte Mikroskop bringt. Eine 200fache Vergrösserung ist mehr als hinreichend, die geringsten, übrigens nicht wahrnehmbaren Spuren von arseniger Säure als vollkommen ausgebildete, glasglänzende, durchsichtige reguläre Octaëder auf das deutlichste zu erkennen. Kein anderes Mittel kann, wie ich glaube, hier das Mikroskop an Bestimmtheit und Zuverlässigkeit übertreffen.

Das von einem Antimonanfluge herrührende Sublimat besteht in Antimonoxyd, welches in seiner Krystallform sowohl, als auch in seinem Verhalten bei der Erhitzung in der Glasröhre die ausgezeichnetsten und markirtesten Unterschiede von der arsenigen Säure darbietet. Das Sublimat zeigt nicht wie die arsenige Säure eine unter allen Umständen gleiche Beschaffenheit. Ist das Antimonoxyd von der Spiritusflamme nicht getroffen worden, so erscheint es unter dem Mikroskop prismatisch krystallinisch, und keine Spur von octaëdrischer Krystallisation kann daran wahrgenommen werden. Niemals jedoch werden sich hier die Krystalle des Antimonoxyds so vollkommen zeigen, wie bei der Erhitzung eines grossen Stückes Antimonmetalls in einer, an beiden Enden offenen Glasröhre oder vor dem Löthrohre auf der Kohle. In der offnen Glasröhre bilden sich meistens ganz platte, schief zugespitzte Prismen; auf der Kohle erscheinen die Prismen mit ebener Endfläche und als ziemlich regelmässig sechsseitige Prismen. Diese Krystallformen sind leicht abzuleiten aus dem graden rhombischen Prisma, der Grundform des Antimonoxyds. Wenn aber das aus dem Antimonanfluge in der Reductionsröhre gebildete Oxyd zufällig oder absichtlich erhitzt wurde, so schmilzt es und zeigt nach dem Erkalten wenig oder gar keine krystallinische Beschaffenheit mehr. Ein kleiner unter das Mikroskop gebrachter Glassplitter der zerschlagenen Röhre genügt vollkommen, das Antimonoxyd von der arsenigen Säure sogleich zu unterscheiden.

Ein noch auffallenderer Unterschied zwischen beiden oxydirten Metallen besteht darin, dass die arsenige Säure nicht nur sehr leicht, sondern auch vollständig von dem Glase verflüchtigt werden kann, auf welchem sie sich abgesetzt hatte, während dieses bei dem Antimonoxyde durchaus nicht der Fall ist. Wird daher die Reductionsröhre, in welcher arsenige Säure

enthalten ist, an der Spitze wieder geöffnet und in geneigter Lage so lange mit der Spiritusflamme langsam erhitzt, bis alle arsenige Säure hinausgetrieben worden ist, so kann natürlich keine Veränderung in derselben Röhre vorgehen, wenn man sie wieder an den Gasentwickelungsapparat befestigt, aufs Neue völlig reines Wasserstoffgas hindurchströmen lässt und sie zugleich möglichst stark erhitzt. — Das Antimonoxyd hingegen lässt sich nur einem Theile noch verflüchtigen aus der geöffneten Reductionsröhre, selbst wenn man während des Erhitzens durch die Röhre hindurchbläst. Das Oxyd vereinigt sich vielmehr mit dem Glase und zwar um so mehr, je schneller und stärker das Glas erhitzt und bis zum Erweichen gebracht wird. Deshalb erscheint auch die Glasröhre nach dem Erhitzen manchmal in grosser Ausdehnung matt und trübe. Lässt man nun aufs Neue Wasserstoffgas, das zuvor auf seine Reinheit geprüft worden, hindurchtreten, während die Spiritusflamme die Röhre erhitzt, so beginnt sogleich die Reduction des mit dem Glase verbundenen Antimonoxyds. Weil das Oxyd meistens auf einer grössern Oberfläche des Glases verbreitet ist, als das metallische Antimon zuvor, so fällt diese zweite Reduction des Antimons auch weit mehr in die Augen. Es kann der Fall eintreten, das die Röhre ihrer ganzen Länge nach schwarz oder braunschwarz wird. Undurchsichtig wird sie aber nicht. Die Oxydation und Reduction des Antimons kann, wenn man will, repetirt werden.

Dieser Unterschied lässt keinen Zweifel aufkommen über die Natur des Metallanfluges, den man aus dem erhitzten Wasserstoffgase erhält. Am nettesten aber und in gewisser Hinsicht elegant wird der Versuch auf folgende Weise. Man erhitzt einen Glassplitter der zerschlagenen Reductionsröhre, auf welchem man unter dem Mikroskope Krystalle der arsenigen Säure erkannt hat, auf einige Augenblicke in der Spiritusflamme und schiebt ihn alsdann in eine neue Reductionsröhre. Ebenso verfährt man mit einem Glassplitter, auf welchem sich Antimonoxyd befindet. Die Erhitzung kann bis zum Erweichen des Glassplitters getrieben werden. Nachdem die Reductionsröhre zu einer Spitze ausgezogen und an den Apparat zur Entwickelung des Wasserstoffgases gesteckt worden ist, werden die Stellen, wo die Splitter liegen, mit der Spiritusflamme erhitzt. Der erste Splitter, von welchem die arsenige Säure verflüchtigt worden, bleibt natürlich farblos und zeigt keine Veränderung; der zweite, der Spitze der Röhre zunächst liegende antimonoxydhaltige Splitter wird aber auf der Stelle schwarz oder schwarbraun.

Dieselbe Verschiedenheit in der Verflüchtigung und Reduction des Arsens und Antimons lässt sich zwar auch an den Flecken auf dem Porcellan wahrnehmen, aber weit weniger genau und leicht. Die mit Hülfe der Löthrohrflamme oder einer grossen Wasserstoffgasflamme zum Verschwinden ge-

brachten Antimonflecken kommen bald mehr, bald weniger oder auch wohl gar nicht wieder zum Vorschein, wenn die reducirende Löthrohrflamme oder auch die reducirende Wasserstoffgasflamme auf dieselbe Stelle des Porcellans, wo die Metallflecken lagen, gerichtet wird.

Ein anderer sehr wichtiger Unterschied von Arsen und Antimon liegt in der Flüchtigkeit des erstern und in der Feuerbeständigkeit des letztern bei der Temperatur des schmelzenden Glases. Wenn der Arsenanflug in der an der Spitze zugeschmolzenen Reductionsröhre erhitzt wird, so kann es geschehen, dass ein Theil des Arsens keinen Sauerstoff zur Oxydation findet, und dieser Theil des Metalls wird durch die Hitze leicht und vollständig von einer Stelle des Glases zur andern getrieben. Bleibt aber ein Theil des Antimons regulinisch, so verflüchtigt sich gar nichts davon, sondern bleibt auf der erhitzten Stelle des Glases, die von dem Antimonanfluge eingenommen wurde, zurück. Scheinbar verschwindet zuweilen auch das nicht oxydirte Antimon. Mit Hülfe einer starken Vergrösserung sieht man aber deutlich, dass der Anflug nur seinen Aggregatzustand verändert hat. Anstatt eines feinen Ueberzuges auf dem Glase bildet er jetzt feine geschmolzene Kugeln, welche vermöge des Lichtreflexes unter dem Mikroskope durchsichtig erscheinen. Gelingt es, von den Glassplittern der zerschlagenen Röhre einige Metallkugeln mit einem Federmesser abzukratzen, so fallen sie öfters so auf den Objectträger, dass sich Farbe, Glanz und blätterige Structur des metallischen Antimons leicht daran erkennen lassen. *(Originalmittheilung.)*

Ueber *Moschus artificialis* und *Oleum succini rectificatum* (Succin-Eupion uud Succineupionharz) von Elsner.

Der künstliche Moschus wurde auf die Weise bereitet, dass in 3 Th. rauchende Salpetersäure, welche in einer Porcellanschale sich befanden, nach und nach in kleinen Portionen 1 Th. *Ol. succini rectificatum* eingetragen wurde, wobei jedoch jede Erwärmung der Salpetersäure sorgfältig zu vermeiden ist, weil sonst sehr leicht der Fall eintritt, dass die Reaction zu energisch wird, wobei das Oel sich entzündet und zugleich das schon gebildete Harz bis zur porösen lockern glänzenden Kohle verbrennt. — Das erhaltene Harz wurde mit Wasser so lange ausgewaschen, bis es keine Spur Säure mehr enthielt. — Es wurde jetzt im Wasserbade bis zur steifen Extractconsistenz eingedampft. — Schon bei der Oxydation des Oeles durch die rauchende Salpetersäure war der Geruch nach Moschus unverkennbar, welchen auch das mit Wasser völlig ausgewaschene Harz besass. —

Das im Wasserbade eingedampfte Harz hatte folgende Eigenschaften. Consistenz eines steifen Extractes; Farbe dunkelrothbraun, in dünnen Fäden klar, durchsichtig, hyacinthroth; leicht löslich in Alkohol, Aether, ätherischen Oelen; die alkoholischen Lösungen reagiren sauer. Sie werden durch Zusatz von Wasser milchig trübe. Geruch in grösseren Mengen bernsteincolophonähnlich, im verdünnten, besonders im aufgelösten Zustande deutlich moschusartig. Geschmack brennend, bitter, aromatisch. Mit Aetzkali angerieben, entwickelt es Ammoniak. Auf Platinblech erhitzt, mit stark russender Flamme verbrennend und eine poröse glänzende Kohle zurücklassend. Die braune alkoholische Lösung des Harzes wurde durch einen Strom Chlorgas und ebenfalls durch schweflige Säure entfärbt (strohgelb), bei der Verdünnung mit Wasser milchig werdend und ein Harz ausscheidend von unverändertem Moschusgeruch; alkoholische Lösungen von *Moschus artificialis* wurden mit den alkoholischen Lösungen folgender Metallsalze vermischt: mit Chlorkupfer (Kupferchlorid) ohne alle wahrnehmbare Veränderung; mit Chlorquecksilber, mit salpetersaurem Silber, eben so; mit essigsaurem Bleioxyde ein pulveriger gelbbräunlicher Niederschlag, welcher in einem Ueberschusse von essigsaurer Bleiauflösung völlig auflöslich war, unlöslich jedoch in einem Ueberschusse der Harzlösung. Um diese Verbindung in grösserer Menge darzustellen, wurde eine concentrirte Lösung des Harzes in Alkohol in eine alkoholische Lösung von essigsaurem Bleioxyd so lange eingegossen, bis der anfangs sich wieder auflösende Niederschlag bleibend erschien; derselbe wurde nun mit Alkohol zuerst im Becherglase und dann auf dem Filter völlig ausgesüsst. Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag hatte eine hellbraune Farbe; auf Platinblech erhitzt, fing er an, bei einigen Graden über 100° C. sich zu zersetzen, und unter starker Entwickelung rother Dämpfe stieg das Thermometer bei einem zu diesem Zwecke besonders unternommenen Versuche sehr rasch über 180° C. — In Wasser suspendirt, wurde diese Bleiverbindung durch einen Strom hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zersetzt, das Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen und dieser verdampft, wobei das braune Harz ohne Spur krystallinischer Structur zurückblieb. — Auch bei freiwilliger Verdampfung der alkoholischen Lösung des Harzes schied es sich nur in braunen kugeligen Gruppirungen aus. Die Analyse der Bleiverbindung ergab folgende Resultate.

C	32,41	15	=	1125,00	=	32,34
H	2,90	16	=	99,68	=	2,81
N	4,43	2	=	177,04	=	5,09
O	20,62	7	=	700,00	=	20,13
HO	39,64	1	=	1394,50	=	39,63
	100,00			3496...		100,00.

100 Th. Harz, aus der Bleiverbindung berechnet, bestehen daher aus:

C	53,67
H	4,79
N	7,33
O	34,21
	100,00, und das Atomgewicht = 2102.

Um eine Einsicht in den Vorgang zu erhalten, welcher bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das *Oleum succini rectif.* Statt findet, wurde auch dieses in Untersuchung gezogen.

Das zu den Versuchen angewandte Oel war sorgfältig rectificirt worden, hatte eine blassgelbe Farbe, den eigenthümlichen bekannten Geruch, war frei von Schwefelsäure, hatte bei 16° C. ein spec. Gewicht von 0,8795 und fulminirte nicht mit Jod, wodurch es nur braun gefärbt wurde; Kalium und Natrium blieben ohne Veränderung mit glänzender Oberfläche in dem Oele liegen; löslich in Aether und Alkohol. Die mit Kupferoxyd in dem Hess'schen Apparate in Sauerstoffgas unternommene Verbrennung eines über geschmolzenem Chlorcalcium gestandenen und nochmals rectificirten Oeles ergab dessen Zusammensetzung in 100 Th. aus:

C	84,00
H	8,63
O	7,40
	100,03.

Die Vergleichung mit der Zusammensetzung des in der Bleiverbindung enthaltenen Harzes zeigt deutlich, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das rectificirte Bernsteinöl ein gewisser Antheil Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben ausgeschieden, dagegen Stickstoff und Sauerstoff aufgenommen werden, wodurch die Bildung des stickstoffhaltigen elektro-negativen Harzes bedingt wird. Ist das *Oleum succini* aus mehreren näheren Bestandtheilen zusammengesetzt, eine Voraussetzung, welche durch die unten folgenden Untersuchungen bestätigt wird, so ist freilich der Vorgang nicht so einfach. — Als das *Oleum succini rectificat.* in einer Glasretorte über der Lampe erhitzt wurde, kam es bei 130° C. ins Kochen, bei 140° C. war es im völligen Sieden; hierbei ging das Oel fast farblos über, der Kochpunkt stieg immer höher; bei 260° C. wurde der Rückstand in der Retorte immer zäher, dickflüssiger und nahm eine braune Farbe an, aber noch ging ein farbloses Oel über, auch über 260° C. stieg die Temperatur. Nun wurde die Erwärmung unterbrochen und in der Retorte blieb eine braune dickflüssige Substanz zurück, welche ganz so wie *Colophonium succini* roch und

auch gegen Lösungsmittel, wie Aether, Alkohol, ätherische Oele, wie dieses sich verhielt.

Um das Oel auf andere, in ihm enthaltene nähere Bestandtheile zu untersuchen, wurde es mit seinem gewiss 16—20fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure in hohen Cylindergläsern gemischt, wobei, wenn die Vermischung nach und nach geschieht, weder eine Erwärmung noch Bildung von Kohlensäure oder schwefliger Säure bemerkbar ist; — hierbei bildet sich eine dunkelbraune schwere Flüssigkeit, welche sehr häufig an den Wandungen des Glases schön violettrothe Streifungen zeigt, und ist das nöthige Quantum Schwefelsäure zu dem Oele gesetzt worden, so scheidet sich eine deutlich und scharf von der schweren braunen untern Flüssigkeit gesonderte, völlig wasserklare ölartige Substanz oberhalb ab, welche scharfe Trennung durchaus nicht eher eintritt, bis die zur Scheidung nöthige Menge Schwefelsäure dem Oele zugesetzt worden ist. Das sich absondernde Oel hat nicht mehr den penetranten Geruch des Bernsteinöles, es riecht vielmehr angenehm — etwa wie reifes Obst — und man denkt unwillkürlich an den Geruch des Eupions. — Diese ölartige Substanz wurde mittels einer Pipette von der braunen schweren Flüssigkeit getrennt und mit destillirtem Wasser geschüttelt, wobei sich sehr bald zwei abgesonderte Flüssigkeiten bildeten, eine leichtere wasserklare und eine untere schwerere, weiss, milchig trübe. Beide wurden in einen hohen engen Glascylinder gegossen und durch eine Pipette von einander getrennt. Die weisstrübe Flüssigkeit wurde abgedampft, sie hinterliess eine weissgraue Substanz, welche etwa bei 40° C. schmolz, stärker erhitzt, mit stark russender Flamme brannte, unlöslich war in kaltem sowohl als auch kochendem Alkohol, unveränderlich bei Erwärmung mit Aetzkalilösung und concentrirter Schwefelsäure, sich daher wie Paraffin oder ein diesem ähnliches Brandstearin verhielt. —

Die von dem Wasser durch eine Pipette abgenommene ölartige Flüssigkeit wurde über geschmolzenes Chlorcalcium gegossen und so lange damit in Berührung stehen gelassen, bis es klar und wasserhell geworden war; hierauf wurde es vorsichtig destillirt, wobei es ganz klar tropfenweise überging; der Kochpunkt war nicht beständig, vielmehr stieg er bis über 280° C., bei welcher Temperatur die Destillation unterbrochen wurde; in der Retorte blieb eine braune harzähnliche Masse zurück. Das spec. Gew. der vorsichtig destillirten Flüssigkeit war bei 19° C. = 0,645. Das zuletzt übergehende Oel hat schon einen schwachen empyreumatischen Geruch, das zuerst übergehende aber nicht.

Die erhaltene ölartige Flüssigkeit war wasserklar, löste Jod mit rothbrauner Farbe auf, ohne Fulmination, blieb, mit glänzenden Stückchen Kalium in Berührung gebracht, ohne alle Veränderung, selbst beim Erwärmen, machte

Fettflecke auf Papier, welche jedoch beim Erwärmen desselben wieder verschwanden, löste sich in Alkohol von 0,810° und Schwefeläther, ätherischen und fetten Oelen leicht auf; mit Wasser gemischt, schied es sich in zwei klare Schichten, Wasser und ölartige Substanz; mit 3 Th. rauchender Salpetersäure vermischt, färbt es sich dunkel braunroth, später klar rothbraun; diese Flüssigkeit wird beim Vermischen mit Wasser milchig trübe und setzt nach einigen Stunden ein gelbes Harz ab, welches alle Eigenschaften des sogenannten künstlichen Moschus besitzt, — die alkoholische Auflösung desselben riecht stark, deutlich und anhaltend nach dem besten Moschus. Der Niederschlag mit essigsaurem Blei hatte alle die Eigenschaften, wie solche oben angegeben sind. Hieraus geht hervor, dass diese ölartige Substanz eigentlich die Ursache zur Bildung des künstlichen Moschus ist. — Da die ölartige Flüssigkeit vieles Aehnliche mit Eupion hat, so nennt sie der Verf. „*Succin-Eupion*," und den sogenannten *Moschus artificialis*, „*Succin-Eupion-Harz*." Das *Succin-Eupion* besteht aus:

C	84,548	32	84,58
H	11,983	54	11,89
O	3,469	1	3,53
	100,000		100,00.

Nimmt man an, dass das Oel aus dem Kohlenwasserstoffe der sauerstofffreien ätherischen Oele und Wasser bestehe, so lässt sich nachfolgende Formel berechnen:

C	35	=	85,02
H	58	=	11,74
O	1	=	3,24
			100,00,

und die rationelle Formel würde sich schreiben lassen als $7\,(C_5\,H_8) + \dot{H}$. (*Journ. f. prakt. Chem. XXVI. S.* 97—106).

Berzelius, Ansicht über die neuen Zersetzungsprodukte des Indigs.

Der Verf. giebt, indem er für stickstoffhaltige org. Radikale die Endung *én* und griechische Zeichen wählt, folgende Nomenclatur und theoretische Uebersicht aller neuen Verbindungen.

Oxyde und Sulfüre.

Indén $= C_{16}\,H_{10}\,N_2 = Iv$.

Indenoxydul	$\ddot{Iv}$	Indigblau,
Indenoxyd	$\ddddot{Iv}$	Isatin.

Isatén $= C_{16}\ H_{12}\ N_2 = I\sigma$.

Isaténoxydul	$\ddot{I\sigma}$	Reducirtes Indigblau,
Isaténsesquioxydul	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{I\sigma}$?	Isatyd E.,
Isaténoxyd	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{I\sigma}$	Isathyde L.,
Isaténsäure	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{I\sigma}$	Isatinsäure,
Isaténoxysulfür	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{I\sigma} + \overset{''''}{I\sigma}$	Sulfésathyde L.,
—	$3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{I\sigma} + \overset{''''}{I\sigma}$	Sulfasathyde L.,

Rosindén $= C_{32}\ H_{24}\ N_4 = P\sigma$.

Rosindénoxyd	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{P\sigma}$	Indin.

Rubindén $= C_{32}\ H_{24}\ N_6 = P\beta$.

Rubindénsäure	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P\beta}$	*Acide imasatique L.*

Polindén $= C_{32}\ H_{22}\ N_6 = \Pi\lambda$.

Polindénoxyd oder Sesquioxyd	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\Pi\lambda}$	*Imasatine L.*

Xanthindén $= C_{32}\ H_{26}\ N_4 = X\vartheta$.

Xanthindénoxyd	$\ddot{X\vartheta}$	*Hydrindine L.*

Verbindungen mit Chlor und mit Säuren.

Pyrrindén $= C_{16}\ H_8\ N_2 = \Pi\varrho$

Fulvindén $= C_{16}\ H_6\ N_2 = \Phi$

Bas. unterchlorigsaur. Indénsesquioxydul	$\ddot{I\nu}\ \dot{Cl}$	Chlorisatyd,
Indyl-chlorige Säure	$\ddot{I\nu}\ \overset{\cdot\cdot\cdot}{Cl}$	Chlorisatinsäure,
unterchlorigsaures Pyrrindénoxydul	$\ddot{\Pi\varrho}\ \dot{Cl}_2$	Bichlorisatyd,
salpetersaures Pyrrindénoxydul	$\ddot{\Pi\varrho}\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	Nitrindene L.,
Pyrrindénoxydul-Amid	$\ddot{\Pi\varrho}\ NH_2$	Imésatine L.,
bas. unterchlorigs. Pyrindénsesquioxydul	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\Pi\varrho}\ \dot{Cl}$	Chlorisatin,
Pyrrindén-Chlorsäure	$\Pi\varrho\ Cl + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$	Bichlorisatinsäure
unterchlorigsaures Fulvindénoxydul	$\ddot{\Phi}\ \dot{Cl}_2$	Bichlorisatin.

Alternative Ansichten der Chlorverbindungen.

Chlorisatin	$C_2Cl + C_{12}H_8\ N_2 + 4O$,
Chlorisatinsäure	$C_2Cl + C_{12}H_{10}N_2 + 5O$,
Bichlorisatin	$C_2Cl_2 + C_{12}H_6\ N_2 + 4O$,
Bichlorisatinsäure	$C_2Cl_2 + C_{12}H_8\ N_2 + 5O$,
Chlorisatyd	$C_2Cl + C_{12}H_{10}N_2 + 4O$,
Bichlorisatyd	$C_2Cl_2 + C_{12}H_{10}N_2 + 4O$,
Chlorindoptensäure	$C_2Cl + \ddot{C}$,
Chloranil	$C_2Cl_2 + 2\dot{C}$.

Für die erste Ansicht der Chlorverbindungen spricht die Zusammensetzung von LAURENT'S Nitrindin, so wie das Feuerphänomen bei den Zersetzungen der chlorisatinsauren und bichlorisatinsauren Salze, für die zweite die offenbare Zusammensetzung der Chlorindoptensäure und des Chloranils, so wie die leicht erklärliche Bildung der Chlorisatin- und Bichlorisatinsäure. Es ist BERZELIUS'S Hoffnung, dass die Zusammensetzung der gelben und rothen Indigschwefelsäure über das wahre Verhältniss Aufschluss geben wird.

Nach DUMAS'S Analyse ist die Indigschwefelsäure $C_{16}\ H_8\ O\dddot{S} + \dddot{S}\dot{H}$, es ist H_2O herausgetreten. Eine so tiefe Veränderung in der Zusammensetzung des Indigblaus scheint doch eine wesentliche Veränderung in der Farbe und den übrigen Eigenschaften des Indigblaus hervorrufen zu müssen. Diess ist aber nicht der Fall. Wenn man die Säure, in Wasser aufgelöst, mit Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme sättigt, so wird sie farblos und man bekommt $C_{16}\ H_{10}\ O\dddot{S} + \dddot{S}\dot{H}$. Wollte man die Formel folgendermaassen schreiben, nach der wahrscheinlichsten Zusammensetzungsart der Benzoëschwefelsäure $= C_{16}\ H_8\ O_2\ \ddot{S} + \dddot{S}\dot{H}$, so hat man in der durch Wasserstoffzusatz gebleichten Säure $C_{16}\ H_{10}\ O_2$, d. h. Indigblau regenerirt, und doch ist sie farblos. Wäre Indigblau $= C_{16}\ H_8\ O + \dot{H}$, so ist der Paarling (GERHARDT'S *copula*) in der Indigschwefelsäure eine neutrale, doch durch Basen nicht, wie die Isäthionsäure, zerlegbare Verbindung des unveränderten Indigblaus mit Schwefelsäure, in welcher $\dot{H}$ durch $\dddot{S}$ ausgetauscht worden, und dann ist Alles klar. Es wäre leicht, die Sache darzulegen, wenn das $\dot{H}$ in dem Indigblau sich durch andere Körper austauschen liesse, was aber nicht der Fall zu sein scheint. Nun ist aber Isatin ein höheres Oxyd des nämlichen Radikals und muss dann $C_{16}\ H_8\ O_3 + \dot{H}$ sein. Dieses Oxyd verbindet sich in der Kälte mit Kali und krystallisirt *. Ist diese Verbindung $\dot{K} + C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_4$, oder hat ein $\dot{H}$ sie verlassen und $\dot{K} + C_{16}\ H_8\ N_2\ O_3$ gegeben? Es würde daraus folgen, dass viele von diesen Oxyden Hydrate wären und dass die Formeln ihrer Hydrate darnach geändert werden müssten. Bei der Bildung der Isatinsäure z. B. würden 2 At. $\dot{H}$ statt eines einzigen das Indenoxyd, welches dann $C_{16}\ H_8\ O_3 + \dot{H}$ sein müsste, in Säure verwandeln, welche dann das Radikal $C_{16}\ H_{12}\ N_2$ bekommt, indem das Isatén $C_{16}\ H_{10}\ N_2$ sein muss **. *(Journ. f. prakt. Chem. XXVI. S.* 119 -- 123*)*.

---

* ERDMANN hat sie nicht krystallisirt gesehen.

** Hierbei kann vorläufig erwähnt werden, dass durch Behandlung von Isatin mit saurem schwefligs. Kali LAURENT das Kalisalz einer neuen Säure, isatoschweflige Säure, $= C_{16}\ H_{10}\ N_2O_4 + S\ O_2$ in wasserfr. Salzen, entdeckt hat, das sich aber nicht isoliren lässt. Analoge Produkte erhält man aus Chlorisatin u. s. w. Sulfesatyd giebt bei Behandlung mit sauren schwefligs.

Ueber einige chromsaure Salze, von Kopp.

Die Verbindungen von Chromsäure mit Oxyden schwerer Metalle werden gewöhnlich als unlösliche Niederschläge angegeben. Man kann indess mehrere davon auch in einer andern Modification darstellen, wo sie ausnehmend löslich und krystallisirbar sind.

Die löslichen Verbindungen von Chromsäure mit Oxyden schwerer Metalle erhält man entweder auf die Art, dass man das schwefelsaure Salz sehr lange Zeit bei gelinder Temperatur mit chromsaurem Baryt digerirt (wo indess eine Verunreinigung mit schwefelsaurem Salze kaum zu vermeiden ist), oder schneller und reiner durch Behandeln des Oxyds oder Carbonats mit verdünnter (nach der Fritzsche'schen Methode dargestellter) Chromsäure. Die filtrirte Lösung wird bei gelinder Wärme oder über Schwefelsäure abgedampft, wo Krystalle anschiessen. Die so erhaltenen Salze sind ganz den entsprechenden schwefelsauren analog, sowohl was Zusammensetzung, als was Krystallgestalt betrifft.

Chromsaures Kupferoxyd. Durch Auflösen von Kupferoxydhydrat in Chromsäure dargestellt. Bei langsamer Concentration der (efflorescirenden) Lösung bilden sich durchsichtige grüne Krystalle, von der Form des Kupfervitriols, in Wasser leichtlöslich, in absolutem Alkohol unlöslich. Die Krystalle zeigten das specifische Gew. 2,262; ihre Zusammensetzung ist $CuO, CrO_3 + 5\ H_2O$, sie enthalten nämlich 33 p. c. Wasser.

Durch das Entwässern wird das Salz weiss. Entwässertes Salz mit Wasser zusammengebracht, färbt sich grün unter beträchtlicher Wärmeentwickelung.

Chromsaures Zinkoxyd. Durch Auflösen von kohlensaurem Zinkoxyde in Chromsäure dargestellt. Durchsichtige topasgelbe Krystalle von der Form des Zinkvitriols, in Wasser leichtlöslich. Spec. Gew. 2,096. Ihre Zusammensetzung ist $ZnO, CrO_3 + 7\ H_2O$, denn sie enthalten 41,6 bis 42,8 p. c. Wasser.

Die Krystalle schmelzen bei dem Erhitzen im wässrigen Flusse. Das entwässerte Salz erhitzt sich stark mit Wasser.

Chromsaures Natron. Dargestellt durch Glühen von Chromoxyd mit dem doppelten Gewichte salpetersauren Natrons, Filtriren, Abdampfen. Aus der Lösung schiessen bei einer Temperatur, die dem Nullpunkte nahe

---

Ammoniak einen neuen Körper, Isatan $= C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_3$ und sulfisatinigs. Ammoniak. Im wasserhaltigen Zustande scheint man die sulfisatinige S. aus dem Ammoniaksalze durch Platinchlorür isoliren zu können; sie wäre dann $C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_3,\ 2\ SO_2,\ 2\ H_2O$. Die Details dieser Arbeiten Laurent's sind noch zu erwarten.

liegt, durchsichtige hellgelbe Krystalle an, von der Form des Glaubersalzes. Diese Krystalle zerschmelzen schon bei der Wärme der Hand, sie geben ihr Wasser leicht ab (z. B. an Weingeist, mit welchem in Berührung sie sogleich undurchsichtig werden); sie sind ihrer grossen Zerfliesslichkeit wegen nicht leicht vollständig von anhängender Feuchtigkeit befreit und zugleich noch durchsichtig zu erhalten. Ihre Zusammensetzung ist $NaO, CrO_3 + 10 H_2O$, denn sie enthalten 53,5 p. c. Wasser.

Bei einer Temperatur von etwa 30° und darüber giebt das Abdampfen der Lösung wasserfreies chromsaures Natron.

Chromsaures Ammoniak, durch Zufügen von Ammoniak etwas im Ueberschusse zu Chromsäure, Abdampfen. — Kleine nadelförmige Krystalle, die beim Erhitzen unter Feuererscheinung zerlegt werden, wobei Chromoxyd zurückbleibt. Die Zusammensetzung ist $N_2 H_8 O, CrO_3$, man erhielt nämlich 64,8 — 66,3 p. c. Chromsäure.

Chromsaure Magnesia. Durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in Chromsäure. Grosse citrongelbe Krystalle von der Form des Bittersalzes; spec. Gew. 1,660. Die Zusammensetzung ist $MgO, CrO_3 + 7 H_2O$, denn der Wassergehalt wurde zu 46,7 — 47,6 p. c. gefunden. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XLII. S. 97—103.)*

Kleinere Mittheilungen.

Analysen der Luft in den Cornwaller Bergwerken, von Moyle. Der Verf. hat nach verschiedenen eudiometrischen Methoden (mit Wasserstoff, Stickstoffoxyd, Platinschwamm und Phosphor) die Luft in der Tiefe mehrer Cornwaller Bergwerke untersucht und dabei einen so auffallend geringen Sauerstoffgehalt gefunden, dass man viel auf Irrthum zu schieben geneigt sein möchte. Er fand nämlich in 100 Vol. Luft:

	O	CO_2
In der Grube *Wheal Vor*, 250 Lachter tief, im Mittel	18,416 O,	0,065 CO_2.
Ebendaselbst, weit vom Schachte	16, 69 „	0,075 „
Ebendaselbst, 36 Lachter tief, in einer Galerie ohne Ausgang	14, 76 „	0, 23 „
Grube *Great Work*, 170 Lachter tief	17, 01 „	0,095 „
Grube *Binner Downs*, 104 Lachter tief	16,764 „	0, 09 „
Grube *Caru Brea*, 95 Klafter tief	14,500 „	0, 13 „
Grube *Tresavean*, 208 Klafter tief	16,350 „	0, 13 „
Grube *Wheal Ann*, 80 Klafter tief	18,220 „	0, 07 „
Grube *Consols*, im Tiefsten	18,100 „	0,065 „

(Ann. de Chem. et de Phys. Trois. Sér. III. p. 318 – 331.)

Darstellung von chemisch-reinem Kali und Natron, von SCHUBERT. Man löst so lange Krystalle von neutralem schwefelsaurem Kali oder verwittertes schwefelsaures Natron in einer möglichst concentrirten Auflösung von Aetzbaryt, bis Chlorbaryum den Ueberschuss des erstern in einer abfiltrirten Probe erkennen lässt, dann tröpfelt man vorsichtig so lange verdünnte Barytauflösung und dann nöthigenfalls wieder diluirte Lösung des schwefelsauren Alkalis zu, bis weder Schwefelsäure noch Baryt in der Auflösung nachzuweisen ist. Indessen dürfte man eher etwas Baryt als Schwefelsäure in der Auflösung lassen, da dieser beim Abdampfen als kohlensaurer Baryt niederfällt, es muss aber dann das abgedampfte Alkali wieder aufgelöst, filtrirt und wieder abgedampft werden, wodurch das Präparat freilich auch ziemlich viel Kohlensäure anzieht. Wollte man aber blos kohlensaures Alkali haben, so dürfte Baryt immerhin vorwalten, da er sich beim Aussetzen an die Luft oder Einleiten von Kohlensäure leicht abscheiden würde. *(Journ. f. prakt. Chem. XXVI. S. 117).*

Camphokreosot und Carvacrol sind, wie sich SCHWEIZER überzeugt hat, nicht blos isomer (wie CLAUS nachwies), sondern wirklich identisch, da die Eigenschaften, besonders Geschmack und Geruch, ganz dieselben sind. Das Carvacrol ist nicht schwerer (wie irrthümlich in SCHWEIZER'S Abhandlung stand), sondern leichter, als Wasser. *(Journ. f. prakt. Chem. XXVI. S. 118—119).*

Löslichkeit unlöslicher alkalischer Erde in Salmiak, von WACKENRODER. W. macht darauf aufmerksam, dass die Niederschläge, welche durch ein lösliches Baryt- oder Kalksalz in den Lösungen der phosphorsauren (gewöhnlich phosphorsauren), phosphorigsauren, borsauren, kohlensauren, arseniksauren, so wie auch der arsenigsauren, wolframsauren und oxalsauren Alkalien hervorgebracht werden, auf einen Zusatz von Salmiak wieder verschwinden, und dass nur der *b* phosphorsaure (oder paraphosphorsaure) und der oxalsaure Kalk, so wie auch der *a* und *b* phosphorsaure Baryt und einige andere eine Ausnahme machen. *(Ann. der Chem. und Ph. XLI. p. 315).*

Salben und Tincturen, bei vorgeschriebenem Uebermaasse der letztern zu vereinigen gelingt nach C. B. am besten durch etwas Seifenpulver. *(Jahrb. für prakt. Ph. 1841. S. 352.)*

Intelligenz-Blatt.

---

deshalb an einen der Unterzeichneten zu wenden, und verweisen in Betreff der Vortheile, welche mit dem Besuche unserer Anstalt verbunden sind, auf die Anzeige in No. 30 des Jahrganges 1841 dieses Blattes, so wie auf das Urtheil derer, welche bereits Gelegenheit hatten, unser nun seit 3 Jahren bestehendes Institut kennen zu lernen.

Dr. F. Holl. Dr. O. R. Abendroth.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

9. Juni 1842. №. 30.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Neue Beiträge zu Kenntniss der Chinarinden, von F. L. Winckler.

I. China Huamalies. Die Angaben über den Alkaloidgehalt dieser Rinde weichen sehr auffallend von einander ab. Es schien daher von Interesse, derselben besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden; Winckler untersuchte deshalb Huamaliesrinde aus Originalpackung, in ganz dicken, warzigen Röhren, und dicken gebogenen Stücken; eine zweite Sorte in mitteldicken, sehr kräftigen Röhren, deren Oberfläche fast durchgängig mit unverletzter Oberhaut bedeckt war, und die der naturellen Loxa-China sehr häufig beigemengte Sorte, in meistens sehr dünnen Röhren. Letztere waren aus einer Originalpackung Loxa-China sorgfältig ausgelesen.

a.	b.	c.
In dicken Röhren und gebogenen starken Stücken: 1000 gr.	In mitteldicken Röhren: 1000 gr.	In sehr dünnen Röhren: 13 Unzen.
8,58 gr. reines Cinchonin.	1 gr. Cinchonin.	7 gr. Cinchonin.
3,00 gr. Chinin mit einem Gehalte an noch unreinem Cinchonin.	7 gr. Chinovabitter*.	0,5 gr. Chinin **.
3,25 gr. Chinovabitter.	28 gr. Harz.	
8,00 gr. Hartharz.		

* Dieses bedingte den äusserst bittern Geschmack der Rinde; ein Beweis, dass man von diesem nie auf die Güte einer Chinarinde schliessen darf.

** Kleine Mengen Chinin lassen sich am besten entdecken, wenn man eine kleine Probe, etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Gr. des ausgeschiedenen Alkaloides in einem engen

Zur Abscheidung des Alkaloides wurde folgendes Verfahren angewendet. 1000 Gr. der feingepulverten Rinde wurden mit einer Mischung von 30 Gran reiner concentrirter Schwefelsäure und 8 Unzen Wasser im Wasserbade ausgezogen; der Auszug getrennt, der Rückstand nochmals mit einem Gemisch von 10 Gran Schwefelsäure und 8 Unzen Wasser behandelt; die noch heiss vereinigten Auszüge durch Sedimentiren geklärt, vom Bodensatze abgegossen, und mit 6 Drachmen frisch bereiteten feinzertheilten Kalkhydrat bis zur gänzlichen Zersetzung in gelinder Wärme digerirt. Dem gewaschenen, getrockneten und fein zerriebenen Kalkniederschlage wurde alsdann durch wiederholtes Auskochen mit der erforderlichen Menge 80 procentigen Weingeistes (unter Zusatz von reiner Thierkohle) das Alkaloid entzogen, und dieses durch Abdampfen des Weingeistes in ziemlich reinem Zustande gewonnen, und nach dem Austrocknen im Wasserbade gewogen.* Bei sehr harzreichen Rinden enthält das Alkaloid, besonders wenn dasselbe Chinin ist, bei diesem Verfahren häufig noch Harz; das Verhalten des Rückstandes lässt dieses nicht erkennen. In diesem Falle wurde das Alkaloid durch Auflösen in sehr verdünnter Essigsäure vom Harze getrennt, durch Ammoniakflüssigkeit wieder gefällt, im Wasserbade getrocknet und gewogen. Die Trennung des in mehreren Rinden zugleich vorkommenden Cinchonins und Chinins geschah durchs Auskrystallisiren des grössten Theiles Cinchonin aus der weingeistigen Auflösung der auf die angegebene Weise ausgeschiedenen Alkaloide, und Behandeln des Rückstandes mit Aether, wobei das Cinchonin ungelöst bleibt. Zur Controle zog man gleiche Mengen mehrerer Sorten Chinarinde mit 80procentigem Weingeiste vollständig aus, behandelte die Tincturen mit Kalkhydrat, bis dieselben nicht mehr auf Eisenchloridlösung wirkten, verdampfte die filtrirte, durch Thierkohle entfärbte weingeistige Auflösung im Wasserbade, behandelte den Rückstand zur Entfernung des Harzes und Chinovabitters mit sehr verdünnter Essigsäure und fällte aus der zuvor filtrirten Auflösung des gebildeten essigsauren Salzes das Alkaloid durch Ammoniak.

In den meisten Fällen, namentlich bei den alkaloidreicheren Rinden stimmte das Resultat sehr gut mit dem durchs Ausziehen mittels sauren Wassers u. s. w. erhaltenen; bei alkaloidarmen Rinden aber ist die Behandlung mit Weingeist u. s. w. entschieden vorzuziehen. Ausserdem gewährt dieses Verfahren noch den Vortheil, dass man zugleich den Chinovabittergehalt der Rinden, wenigstens annähernd, bestimmen kann, da sich dieser Bit-

weissen Probiergläschen, in einem Ueberschusse von sehr verdünnter Schwefelsäure auflöst. Ist nur eine Spur Chinin vorhanden, so ist das dem Chinin unter dem angegebenen Verhältnisse eigenthümliche blaue Schillern selbst dann noch sehr bemerkbar, wenn das Alkaloid noch unrein und die Auflösung des sauren schwefelsauren Salzes deshalb mehr oder weniger gelb gefärbt ist.

terstoff bei Behandlung des zuvor mit Säure ausgezogenen Rückstandes mit Aether, allerdings aber noch in Verbindung mit einem sehr schwer zu beseitigenden gelben Farbstoffe trennen lässt, während das Harz ungelöst bleibt. Bei der Untersuchung der Huamaliesrinden wurde der Chinovabittergehalt auf diese Weise ermittelt; will man denselben aber genau quantitativ bestimmen, so ist es immer vorzuziehen, die fein gepulverte Rinde unmittelbar mit absolutem Aether auszuziehen, den ätherischen Auszug zu verdunsten, den Rückstand in starkem Weingeiste aufzunehmen, die Lösung durch Thierkohle zu entfärben, und das Filtrat dem freiwilligen Verdunsten zu überlassen.

Steht nur sehr wenig Rinde zu Gebote, so zieht man ein Gemisch von etwa 60 Gr. des Rindenpulvers, eben so viel Kalkhydrat und 30 Gr. Thierkohle mit der erforderlichen Menge Weingeist aus, und behandelt den nach dem Verdunsten des filtrirten weingeistigen Auszugs bleibenden Rückstand mit verdünnter Essigsäure u. s. w. Hierdurch wird ein Verlust an Alkaloid möglichst umgangen.

II. China carthagena s. flava dura. Diese Chinasorte gehört zu den alkaloidärmeren Rinden. Dr. ZIMMER in Frankfurt theilte dem Verf. ausgezeichnete Muster von wenigstens 40 Partien guter China mit. Gegen 30 davon stimmten genau mit einander, und waren die obenbezeichnete Rinde. Einige der nicht hierher gehörigen Sorten lieferten nur Cinchonin, stimmten aber hinsichtlich der physischen Merkmale mehr mit *China rubiginosa* als der echten *China flava fibrosa*, die nach W's. Erfahrung ebenfalls nur Cinchonin enthält, der *China regia* (besonders die flachen Stücke) sehr ähnlich ist, aber selten im Handel vorkommt.

94 Unzen der harten gelben China lieferten:

Cinchonin 78 Gr.
Chinin . 14 Gr.

Ausserdem enthält die Rinde noch eine beträchtliche Menge Chinovabitter, von welchem ein Theil durch Einengen und Fällen der von dem Kalkniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit mittels Salzsäure abgeschieden wurde.

Zwischen dieser Rinde und der *China flava fibrosa* steht die Chinasorte, welche W. früher als Cuscochina beschrieben hat. Sie hat hinsichtlich ihrer physischen Merkmale viel Aehnlichkeit mit der *China rubiginosa* und *China flava fibrosa*, fällt aber, wenn man dieselbe in Masse sieht, sogleich durch ihre graubraune Farbe auf. Von der *China carthagena dura* unterscheidet sich die Rinde durch die weichere Beschaffenheit der Substanz. Dünnere Röhrenstücke, die jedoch selten vorkommen, sind denen der echten Cuscorinde täuschend ähnlich.

Diese Rinde ist sehr reich an Alkaloid, früher erhielt W. dieselbe aus einer sehr bekannten Materialhandlung als Cuscochina, später als *China flava Cusco* aus einer andern Quelle. Letztern Namen hält er für den passendsten, da die Rinde neben Cinchonin und Chinin eine nicht unbeträchtliche Menge eines dritten Alkaloides enthält, das mit dem Alkaloid der unten beschriebenen Cuscorinde übereinstimmt. Das früher aus einer kleinen Portion der Rinde ausgeschiedene Alkaloid ist ein Gemenge dieser drei Alkaloide; die grüne Färbung, welche dasselbe durch Salpetersäure erleidet, ist durch einen geringen Gehalt an Harz bedingt.

Bei Wiederholung der Versuche mit einer grössern Menge lieferten 33 Unzen Rinde 260 Gr. rohes Alkaloid, welches durch nochmaliges Auflösen in kochendem Weingeiste, in Cinchonin, Chinin (diese fast zu gleichen Theilen), und eine geringere Menge des oben bezeichneten neuen Alkaloides zerlegt werden konnte. Diese fast nicht gekannte Rinde gehört hiernach mit zu den besten Sorten, und reiht sich nach dem Alkaloidgehalte zunächst an die *China rubra* an. Auch in dieser Rinde wurde eine beträchtliche Menge Chinovabitter nachgewiesen.

III. China Cusco. Nees v. Esenbeck verschaffte dem Verf. direct von Pelletier und höchst wahrscheinlich von Pelletier's eigener Hand überschriebene, sehr charakteristische Musterstücke der echten Cuscorinde; leider war es aber so wenig (im Ganzen 100 Gr.), dass man höchstens an die Darstellung des Alkaloides, keineswegs aber an eine genaue vergleichende Untersuchung denken konnte. Diese Rindenstückchen stimmten hinsichtlich der physischen Merkmale so genau mit mehreren der von W. früher untersuchten Cuscorinden, dass er wenigstens die Wiederholung der Reactionsversuche mit der von Pelletier bezogenen Rinde für zweckmässig hielt. Die Resultate stimmten allerdings mit denen bei der Untersuchung der andern Rinden erhaltenen, auch konnte man den Gehalt an Chinovabitter mit Bestimmtheit nachweisen. Der Verf. war später so glücklich, bei den Mustern des Herrn Dr. Zimmer eine ziemlich beträchtliche Quantität einer Rinde vorzufinden, die nicht nur mit den Rinden der Sammlungen von Probst und Mettenheimer, sondern auch mit Pelletier's Rinde auf das Genaueste übereinstimmte. Diese, so wie eine zweite Sorte, welche von Dr. Zimmer mit *Cort. Cusco?* bezeichnet war, wurde nun sogleich einer genauen Untersuchung unterworfen. Von der früher von Leverköhn als Cuscorinde untersuchten China hatte W. schon früher zuverlässige Muster durch Jobst in Stuttgart erhalten, die bei der Sendung von Zimmer befindliche stimmte mit dieser genau. Diese Muster haben aber keine Aehnlichkeit mit der Rinde Pelletier's, die Identität beider Rinden ist demnach durchaus zu bezweifeln; W. hält dieselbe für eine gute Sorte *China*

flava dura, die der von ihm früher untersuchten *China flava Cusco* ähnlich ist. Wahrscheinlich ist Leverkoehn durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das noch nicht völlig gereinigte Alkaloid irre geleitet worden. Die von W. jetzt als echte, d. h. als mit der Rinde von Pelletier für identisch gehaltene Rinde, kommt in nicht sehr starken und meistens nur kurzen, gerollten, halb gerollten, oder fast flachen, bedeckten oder unbedeckten Stücken vor. Ist die Borke noch unversehrt, so erscheint die Oberfläche entweder ziemlich eben, stellenweise ganz glatt, oder sie ist mit kleinen, unregelmässigen, flachen Vertiefungen überdeckt, und bei einzelnen Rinden finden sich kleinere und grössere unregelmässige warzenförmige Erhöhungen vor; seltener findet man Rinden, deren Oberfläche durch Längenfurchen von ziemlich gleicher Breite und Tiefe ein mehr regelmässiges Ansehen hat. Die Farbe der Oberfläche ist bei Rinden mit gut erhaltener Oberhaut silberweiss, ins Graue neigend, bei verletzter oder stellenweise abgeriebener Oberhaut finden sich abwechselnd grössere, bald schmälere, bald breitere, unregelmässige kaffeebraune, oder fast schwärzliche Stellen, wodurch die Rinden ein buntes oder scheckiges Ansehen bekommen, und bei vielen, namentlich den stärkeren flachen Stücken, sind die dunkleren Stellen die verbreiteteren, die Oberfläche erscheint alsdann mehr gleich, dunkelgraubraun oder fast schwärzlich von Farbe. Bei den unbedeckten Stücken, die meistens gerollt sind, ist die Oberfläche ziemlich eben, oder doch nur mit ganz kleinen flachen Vertiefungen überdeckt, der von *Canella alba* sehr ähnlich, und nur auf dieser finden sich hier und da auch grössere, flache, narbenähnliche Vertiefungen vor. Die Farbe der unbedeckten Oberfläche ist der der unbedeckten *China rubiginosa* ähnlich, nur etwas dunkler. Unter *China carthagena dura* findet man viele Röhrenstücke, deren Oberfläche der der Cuscorinde täuschend ähnlich ist. Die Unterfläche der Rinden bietet nichts Charakteristisches dar. Die Cuscorinde lässt sich leicht quer durchbrechen, selbst die stärkeren Stücke; die Bruchfläche erscheint durchgängig ganz kurzsplitterig, bei den meisten, namentlich dünneren Rinden fast krummig, der von *Canella alba* ähnlich, und ist daher ein charakteristisches Merkmal der Rinde. Der allerdings auffallende und ziemlich andauernde sehr bittere Geschmack ist dem Verf. in Vergleich mit den andern Chinarinden nicht besonders aufgefallen; unterscheidender dagegen ist die leichte Zertheilbarkeit der Rindensubstanz beim Kauen. Die grosse Aehnlichkeit der Cuscorinde mit einzelnen Rinden der *China carthagena dura* macht es fast unmöglich, die Cuscorinde nach den physischen Merkmalen sicher zu erkennen, wenigstens hat bis jetzt von den vielen für Cuscorinde gehaltenen Chinarinden bei der Untersuchung nur die zuletzt von Dr. Zimmer erhaltene ein Alkaloid geliefert, welches mit dem von Pelletier beschriebenen Cusconin Aehnlichkeit hat; dagegen enthielt

die bei derselben Sendung befindliche, mit *China Cusco?* bezeichnete Rinde, die jener täuschend ähnlich war, weit weniger Alkaloid, und ausser dem neuen Alkaloide, das wegen Mangel an Material nicht einmal völlig rein dargestellt werden konnte, unbezweifelt auch Cinchonin.

Zur Unterscheidung beider Rinden bezeichnet W. die, welche weder Chinin noch Cinchonin, sondern ein eigenthümliches Alkaloid enthielt, und die er deshalb für Pelletier's Cuscorinde hält, mit A., die andere mit B. Bei der Untersuchung wurden 500 Gr. des feinen Pulvers durch Weingeist erschöpft, der Gerbestoff durch Kalkhydrat getrennt, und alsdann weiter verfahren, wie bei der Untersuchung der Huamalieschina angegeben ist. Folgendes war das Resultat:

A.	B.
In 500 Gran:	In 500 Gran:
7 Gr. eigenthümliches Alkaloid. (Cusconin.)	2 Gr. eigenthümliches Alkaloid mit Cinchonin.
8,75 Gr. Chinovabitter.	10 Gr. Chinovabitter.
1,25 Gr. Fett.	2,5 Gr. Fett.
	1,25 Gr. Chlorophyll.

Das in der Rinde A enthaltene Alkaloid krystallisirte beim langsamen Verdunsten der weingeistigen Lösung sehr leicht, in kreisförmigen, aus sehr feinen Säulchen bestehenden Krystallpartien, und liess sich durch nochmaliges Auflösen in Weingeist und Umkrystallisiren sehr leicht und vollständig reinigen. Völligrein krystallisirt dasselbe, namentlich beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Auflösung sehr leicht, in feinen, glasglänzenden, farbelosen Säulchen, die sich zu Krystallpartien von der oben beschriebenen Form vereinigen. Vergebens versuchte W. dieses Alkaloid durch Behandlung mit Aether u. s. w. in Chinin und Cinchonin zu zerlegen.

Unterschied vom Cinchonin.

1. In weit grösserer Menge in Weingeist, auch in Aether löslich.
2. Nicht sublimirbar.
3. Die wässerige Auflösung des sauren schwefelsauren Salzes blau schillernd.
4. Der Geschmack der krystallisirten Verbindung weit bitterer.
5. Das neutrale schwefelsaure Salz in Wasser in geringerer Menge löslich.

Unterschied vom Chinin.

1. In weit geringerer Menge in Weingeist und Aether löslich.
2. Aeusserst leicht krystallisirbar.
3. Das neutrale schwefelsaure Salz reichlich löslich in Wasser, und die Krystalle durch matteres Ansehen leicht von dem entsprechenden Chininsalze zu unterscheiden.
4. Das aus der Auflösung der Salze mittels Ammoniak oder Kali gefällte Hydrat pulverförmig, nicht harzig.

Verhalten der kalt- und heissbereiteten wässerigen Auszüge der Cuscorinden A und B, und der von PELLETIER *bezogenen und von* LEVERKOEHN *untersuchten Rinde.*

A.

Kalt bereiteter Auszug.

Beinahe farbelos, kaum ins Gelbliche neigend, beim Schütteln Blasen werfend. Geschmack nicht stark bitter, lohartig.

Abkochung.

Die noch heisse Flüssigkeit lichtbraungelb von Farbe, stark durchscheinend. Geruch rein, aber schwach chinaartig. Beim Erkalten sich nur wenig trübend; Absatz unbedeutend. Der Geschmack sehr stark bitter, aber nicht lange anhaltend. Die filtrirte Abkochung ziemlich klar, hellbräunlichgelb.

B.

Noch heller von Farbe als bei A; Geschmack wenig bitter.

Von A nicht wesentlich verschieden; filtrirt etwas dunkler von Farbe, mit einem Stiche ins Rothe.

Rinde von PELLETIER.

Kalt bereiteter Auszug.

Farbe kaum ins Gelbliche neigend; beim Schütteln stark schäumend; Geschmack stark und unangenehm bitter, schwach adstringirend, nicht lange andauernd. Geruch sehr schwach lohartig.

Abkochung.

Noch heiss, in dünnen Schichten hellbräunlichgelb, stark durchscheinend, in Masse etwas dunkler von Farbe. Erkaltet milchig, hellbräunlichgelb von Farbe; Absatz beträchtlich coagulirt-flockig.

Filtrirt noch etwas unklar, blassweingelb, beim Schütteln stark schäumend. Sehr schwierig filtrirbar.

Geschmack unangenehm, stark bitter, nicht lange andauernd.

Geruch schwach chinaartig.

Rinde (LEVERKOEHN).

Blassweingelb, beim Schütteln Blasen werfend. Geschmack stark bitter, nicht lange anhaltend.

Während des Kochens war ein auffallender laugenartiger Geruch bemerkbar. Die noch heisse Flüssigkeit weit dunkler als die von A und B, mehr ins Braune neigend. Nach dem Erkalten beträchtlicher Absatz, dunkler von Farbe und mehr rothbraun. Die filtrirte Flüssigkeit klar, blassgrünlichgelb; beim Schütteln schäumend. Geschmack sehr bitter, aber nicht lange andauernd.

Reactionsversuche mit den

Bezeichnung der Rinden.	Anfangs.					
	a) Thierleim.	b) Gerbestoff.	c) Eisenchlorid.	d) Brechweinstein.	e) Kleesaures Ammoniak.	f) Jodsäure
Cusco-Rinde A.	Wie bei B.	Wie bei B.	Färbung und Trübung weit stärker als bei B.	Um das dreifache beträchtlichere Trübung als bei B.	Wie bei B.	Anfangs wie bei B.; Trübung aber rascher eintretend, stärker; Färbung intensiver und dunkler als bei B.
Cusco-Rinde B.	Sehr unbeträchtliche gelblich-weisse Trübung.	Unbeträchtliche weisse Trübung.	Dunkelgrasgrüne Färbung, d. Farbe schnell ins Braungrüne wechselnd; nach einigen Minuten Trübung.	Unbeträchtliche weisse Trübung.	Höchst unbeträchtlich weisse Trübung.	Ohne Einwirkung nach einigen Minuten gelbbraune Färbung und Trübung.
Cusco-Rinde von PELLETIER.	Höchst unbedeutende weisse Trübung.	Unbeträchtlich gelblich-weisse Trübung.	Dunkelgrasgrüne Färbung augenblicklich ins Braungr. wechselnd; die Flüssig. trübt sich in wenigen Minuten stark.	Unbeträchtliche gelblich-weisse Trübung.	Kaum bemerkb. weissliche Trübung.	Farbeveränderung ins Gelblich-braune; sehr bald Trübung mit derselb. Farbe.
Cusco-Rinde (LEVERKOEHN).	Kaum bemerkbare Trübung.	Gelblich-weisse Trübung.	Dunkelgrasgrüne Färbung, der bald eine schwache gelbbraune Trübung folgt.	Gelblich-weisse Trübung.	Höchst unbeträchtlicher, feinpulveriger, krystall., perlmutterglänzender Niederschlag.	Sichtbare Verdunkelung ins Gelbbräunliche; nach einigen Minuten helle gelbbraune Trübung.

kaltbereiteten Auszügen.

Nach 24 Stunden.

a) Thierleim.	b) Gerbestoff.	c) Eisenchlorid.	d) Brechweinstein.	e) Kleesaures Ammoniak.	f) Jodsäure.
Niederschlag etwas beträchtlicher als bei B.	Niederschl. gelblichweiss; sonst wie bei B.	Absatz stärker als bei B.; grünbraun von Farbe; überstehende Flüssigk. dunkler von Farbe.	Der Niederschlag wenigstens 4mal beträchtl. als bei B.; die überstehende Flüss. klar und farbelos.	Wie bei B.; der Niederschlag etwas beträchtlicher.	Niederschlag weit beträchtl. als bei B.; sonst übereinstimmend.
Ein schleim. opalisirender, schwer sich absezzender Niederschlag, weit geringer als beim Decoct, und heller von Farbe.	Ziemlich beträchtlicher, schmutzigweisser, flockig. Niederschl.; die überstehende Flüssigk. wasserhell, farbelos.	Unbeträchtl., dunkelbrauner Absatz; die überstehende Flüssigk. tief gelbbraun, mit einem Stiche ins Grüne.	Nicht sehr beträchtlicher, schmutzig gelblichweisser, flockig. N.; die überstehende Fl. klar, kaum noch gelbl. v. Farbe.	Höchst unbeträchtlicher, weisser, feinpulveriger Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit wasserhell und farbelos.	Ziemlich beträchtl. gelbbrauner Niederschlag; die überstehende Fl. klar, gelb v Farbe, nach Jod riechend.
Höchst unbeträchtlich. weisser flokkiger Niederschl.; die überstehende Fl. farblos, kaum bemerkbar getrübt.	Unbeträchtl. aber voluminöser, flokkiger, gelblichweisser Niederschl., die überstehende Flüss. klar, farbelos.	Nicht beträchtlicher, dunkelbrauner, pulveriger N.; die überstehende Flüss. intensiv hellgrünbraun von Farbe; klar.	Ziemlich beträchtl., gelblichweisser, flockiger N.; die überstehende Fl. klar und farbelos.	Sehr unbeträchtlicher weisser Niederschl.; die untere Schicht pulverig, fest a. d. Wände des Glases hängend, aber flockig u. locker zusammenhängend; die überstehende Fl. klar; kaum gelbl. v. Farbe.	Sehr beträchtl. braungelber, flockiger N.; die überstehende Flüssigkeit klar, gelblich v. Farbe.
Wie anfangs.	Sehr volum. flock., aber nicht sehr beträchtlich. schmutzigw. N.; die überstehende Fl. etwas trübe, farbelos.	Unbeträchtlicher, dunkelschmutzigbrauner N.; die überstehende Fl. klar hellgelbbraun, m. einem Stich ins Grüne.	Ziemlich beträchtlicher, gelblichweisser, flockig. N.; die überstehende Flüss. wasserhell farbelos.	Höchst unbeträchtlicher, feinpulveriger, weisser Niederschl.; die überstehende Fl. klar, blassweingelb.	Unbeträchtl., blassgelbbrauner Nied.; die überstehende Fl. wasserhell, blassweingelb schwach nach Jod riechend.

Reactionsversuche mit den heissbereiteten

Bezeichnung der Rinden.	Anfangs.					
	a) Thierleim.	b) Gerbestoff.	c) Eisenchlorid.	d) Brechweinstein.	e) Kleesaures Ammoniak.	f) Jodsäure.
Cusco-Rinde A.	Trübung etwas stärker als b. B, bald darauf Abscheidung eines weissen flockig. Niederschl.	Die Trübg. etwas unbedeutender als bei B.	Genau wie bei B.	Trübung etwas stärker als bei B.	Wie bei B.	Trübung etwas stärker als bei B.
Cusco-Rinde B.	Ziemlich starke, gelblich-weisse Trübung.	Ziemlich starke, gelblich-weisse Trübung.	Dunkelgrasgrüne Trübg.; die Farbe wechselt schnell ins Braune, die Trübg. nimmt stark zu.	Starke gelblich-weisse Trübung.	Höchst unbeträchtl., weissliche Trübung.	Die Flüssigk. erscheint augenblicklich helle, wenige Min. nachher gesättigt gelbbraune Trübung.
Cusco-Rinde von PELLETIER.	Ziemlich starke, gelblich-weisse Trübung.	Zieml. beträchtliche gelblich-weisse Trübung.	Sehr schöne dunkelgrasgrüne Färbung, schnell ins Braungrüne wechselnd; anfangs ohne Trübung, diese erfolgt aber schon n. einigen Sec. unter st. Verdunkelung d. Farbe.	Zieml. starke, gelblich-weisse Trübung, welcher sehr bald ein feinflockiger N. von derselben Farbe folgte.	Höchst unbeträchtl., weisse Trübg., welcher sogl. ein höchst unbedeutender feinpulveriger Niederschlag folgte.	Augenblickl. keine Veränderung; schon nach einigen Sec. röthlich-braune Färbung, welcher sogleich eine st. Trüb. folgte
Cusco-Rinde (LEVERKOEHN).	Unbeträchtliche gelblich-weisse Trübung.	Sehr starke, gelblichweisse Trübung.	Dunkelgrasgrüne Färbg., zieml. schnell ins Dunkelgrünbraune übergehend, sehr bald Trübung.	Sehr beträchtliche gelblich-weisse Trübung.	Höchst unbeträchtl., weissliche Trübung, sogleich darauf unbedeutender Niederschlag.	Verdunkelung ins Gelbbräunliche; nach einigen Minuten gelbbraune Trübung.

Auszügen der verschiedenen Cuscorinden.

Nach 24 Stunden.

a) Thierleim.	b) Gerbestoff.	c) Eisenchlorid.	d) Brechweinstein.	e) Kleesaures Ammoniak.	f) Jodsäure.
Niederschlag heller v. Farbe u. unbedeutender als bei B.	Niederschl. beträchtlicher und heller an Farbe als bei B.	Wie bei B., die Farbe des N. mehr i. Grüne neigend.	Niederschlag beträchtl., heller von Farbe als bei B.	Genau wie bei B.	Niederschlag beträchtlicher als bei B.
Ausscheidung eines ziemlich beträchtlich., schmutzighell orangefarbenen Magmas; d. übersteh. Fl. klar u. farbelos.	Zieml. beträchtlicher, blassbräunlichgelber, flockig. N., die überstehende Flüssigk. klar, blassweingelb.	Ziemlich beträchtl. dunkelgrünbrauner, flock. N.; d. überstehende Flüss. klar, hellbräunlich-grün.	Ziemlich beträchtl., blassbräunlichgelber, flockig. N.; die überstehende Fl. wasserhell u. farbelos.	Höchst unbeträchtl., feinpulveriger, weisser N.; die überstehende Fl. fast farbelos.	Ziemlich beträchtl., gelbbrauner, flock. N.; d. überstehende F. blassweingelb, nach Jod riechend.
Beträchtlicher gelblichweiss. zusammenhängender N.; die übersteh. Fl. wasserhell, kaum ins Gelbliche neigend.	Zieml. beträchtlicher, gelblichweisser, flockig., locker zusammenhängender N.; die überstehende Fl. völlig klar u. farbelos.	Beträchtlich., dunkelgraubrauner, flock. N.; die überstehende Flüs. klar, aber intensiv dunkelgrünlichbraun von Farbe.	Ziemlich beträchtl., gelblichweisser, flockiger N.; die überstehende Fl. wasserhell u. farbelos.	Unbeträchtl., feinflockiger, gelblichweisser N.; d. überstehende Fl. noch etwas trübe, blassweingelb.	Ziemlich beträchtl., pulveriger, dunkelbraungelber N. Die überstehende Fl. klar, kaum ins Gelbliche neigend.
Die Flüs. gelblichweiss opalisirend, ohne Absatz.	Gelblichweisser, flockiger N.; d. überstehende Flüssigk. blassgelb, wasserhell.	Ziemlich beträchtl., dunkelschmutziggraubrauner, flockiger N.; die überstehende Fl. klar, dunkelgelbbraun.	Ziemlich beträchtl., gelblichweisser, flockiger N.; die überstehende Fl. klar, farbelos.	Wie anfangs.	Ziemlich beträchtl., blassgelbbrauner, flockiger N.; die überstehende Fl. beinahe klar.

IV. China Piton s. St. Luciae. Mit dieser Rinde sind ebenfalls von verschiedenen Chemikern Versuche angestellt worden; die ganz verschiedenen Resultate, welche dabei erhalten worden sind, lassen keinen Zweifel, dass die untersuchten Rinden ganz verschieden waren, und es ist mit Bestimmtheit erwiesen, dass namentlich die *China Pitoya* (*China bicolorata*) mit der Piton China verwechselt worden ist. Lange Zeit bemühte W. sich vergebens, Muster dieser Rinde zu bekommen; ein Mal erhielt er statt derselben sehr dunkelfarbene Huamalies China, ein andres Mal sogar *Cort. Hippocastani!* Erst vor einiger Zeit erhielt er durch die Herren Apotheker Mueller und Stern in Bern die zur Untersuchung dieser jetzt sehr seltenen Rinde erforderliche Quantität. Die Rinde wurde unter dem Namen *Cort. caribaeus* unter einem älteren Waarenvorrathe aufgefunden. Die Musterstücke stimmen auf das Genaueste mit der in Goebel's Waarenkunde S. 88 gegebenen Beschreibung, so wie mit den Abbildungen T. XII. Fig. 3, 4, 5; W. bemerkt deshalb nur noch, dass dieselbe hinsichtlich der Textur der *Cort. Geoffroyae jamaicens.* sehr ähnlich ist, und sich wie diese in breite Bastlagen trennen lässt; auf der Oberfläche einzelner Rinden finden sich sogar die bei *Cort. Geoffr.* charakteristischen stumpfen, warzenförmigen Erhöhungen. Durch die leicht trennbaren Bastlagen unterscheidet sich die Rinde auf das Bestimmteste von der ihr nahe verwandten *Cort. caribaeus.* Die Oberfläche ist bei den meisten Rinden allerdings genau so beschaffen, wie sie Goebel beschreibt, bei einzelnen, besonders stärkeren Röhren findet sich aber eine beinahe $1\frac{1}{2}$ Linien dicke korkartige, mit Quer- und Längenrissen durchzogene, hellbraune Substanz vor, welche sich äusserst leicht abschälen und zerbrechen lässt; die unter dieser befindliche Oberfläche erscheint alsdann so, wie man dieselbe an den Rinden mit glatter Oberfläche findet, nur weit heller von Farbe, und es scheint daher, als schäle sich diese korkartige Substanz auch am Baume von Zeit zu Zeit von selbst wieder ab.

Die neueste chemische Untersuchung dieser Rinde haben Caventou u. Pelletier unternommen. Ueber den den äusserst bitteren Geschmack der Rinde bedingenden Bestandtheil haben diese Chemiker nur einen sehr ungenügenden Aufschluss gegeben, eine genaue Ermittlung des chemischen Verhaltens dieses Bitterstoffs schien dem Verf. daher nicht uninteressant.

Zur Darstellung desselben wurden 9 Drachmen des feinen Pulvers der Rinde wiederholt mit 80procentigem Weingeiste ausgezogen, die Auszüge vereinigt, filtrirt und die dunkelbraunrothe Tinctur, welche Eisenchloridlösung beinahe schwarz färbte, zur Entfärbung des Gerbestoffs mit fein zerriebenem Bleioxyde geschüttelt. Die Tinctur wurde hierdurch zwar stark entfärbt, Eisenchloridlösung durch das Filtrat aber immer noch sehr schön dunkelgrasgrün gefärbt, ohne eine Trübung zu erleiden. Die jetzt nur noch weingelb gefärbte weingeistige Lösung hinterliess beim Verdunsten 18 Gr. einer blassgelben Materie, die sogleich als unreines Chinovabitter erkannt wurde. Nochmaliges Auflösen in Weingeist und Entfärben mit Thierkohle reichte aus, den Bitterstoff rein zu erhalten. Alkaloid wurde keine Spur darin entdeckt.

Verhalten der Auszüge.

Abkochung.

Noch heiss dunkelröthlichbraun, in dünnen Schichten stark durchscheinend;

sehr stark schäumend. Erkaltet schwach getrübt, wenig durchscheinend, rein dunkelbraun von Farbe. Absatz unbedeutend, dunkelröthlichbraun.

Geschmack stark und widrig bitter, ziemlich lange andauernd, nicht chinaartig, sondern mehr dem des Auszugs der unechten Augusturarinde ähnlich. Geruch stark lohartig. Filtrirt bei auffallendem Lichte fast undurchsichtig, dunkelröthlichbraun, mit einem Stiche ins Blaue, auf der Oberfläche schwach bläulich opalisirend, bei durchfallendem Lichte fast durchsichtig klar, dunkelröthlichbraun. Weder sauer noch basisch reagirend.

Kaltbereiteter Auszug.

Dunkelbraunroth, völlig klar, auf der Oberfläche kaum bemerkbar bläulich opalisirend. Geschmack sehr stark und widrig bitter, ziemlich lange andauernd. Geruch schwach lohartig. Der Auszug reagirt weder basisch noch sauer, und schäumt beim Schütteln.

Die Reactionsversuche sind mit denen der folgenden Rinde zusammengestellt.

V. China nova flava. Diese Rinde ist nur wenig bekannt, und kommt meistens fälschlich unter dem Namen *China flava dura* im Handel vor. 1819 während W's. Aufenthalt in Thüringen wurde die Rinde von Bremen aus als *Cort. caribaeus* zu sehr billigen Preisen ausgeboten, und bei Wechselfieberepidemien als Surrogat für China angewendet. Im südlichen Deutschland ist diese Drogne nie unter dem Namen caribäische Rinde vorgekommen, und scheint deshalb immer als *China flava dura* verkauft worden zu sein; W. wählt den Namen *China nova flava*, da keine Spur eines Alkaloides, sondern nur Chinovabitter darin enthalten ist, und die Rinde, abgesehen von der Farbe, hinsichtlich ihres physischen Verhaltens der *China nova surinamensis* am ähnlichsten ist.

Auch W. erhielt die *China nova flava* unter dem Namen *China flava dura*, in starken flachen oder mehr oder weniger gebogenen, seltener halbgerollten Stücken. Die Farbe der Rinde neigt, namentlich wenn man sie in Masse sieht, verglichen mit der der *China regia* auffallend ins Braune. Auf einzelnen Rinden finden sich schmälere und breitere, flachere und tiefere Querfurchen, welche ebenfalls mittels eines Instrumentes ausgeschnitten zu sein scheinen.

Das Resultat der chemischen Untersuchung beider Rinden stimmt sehr gut, nur ist die Tinctur der *China nova flava* weit weniger gefärbt.

400 Gr. der Rinde lieferten 7 Gr. reines Chinovabitter; 170 Gr. Rinde von einer zweiten Sendung 2 Gr. dieses Bitterstoffs. Der fast gleiche chemische Bestand macht es sehr wahrscheinlich, dass beide Rinden von nahe verwandten Stammpflanzen kommen.

Verhalten der Auszüge.

Abkochung.

Die noch heisse Flüssigkeit ziemlich klar, dunkelrothbraun, nach dem Erkalten ungetrübt. Absatz unbeträchtlich, dunkelrothbraun, nicht voluminös. Geschmack bitter, aber nicht anhaltend; Geruch des kochenden Gemisches kräftig lohartig, des erkalteten Auszugs kaum bemerkbar. Filtrirt erscheint die Flüssigkeit klar, dunkelrothbraun. Beim Schütteln Blasen werfend.

Kaltbereiteter Auszug.

Die Flüssigkeit fast so dunkel als die Abkochung, dunkelrothbraun; Geschmack bitter, nicht anhaltend; Geruch stärker lohartig als der des erkalteten Decoctes. Beim Schütteln Blasen werfend.

Reactionsversuche mit den Auszügen

Bezeichnung der Rinden.	Decoct.					
	Anfangs.					
	a) Thierleim.	b) Gerbestoff.	c) Eisenchlorid.	d) Brechweinstein.	e) Klees. Ammon.	f) Jodsäure.
China Piton.	Sogleich beträchtliche, dunkelbraungelbe Trübung	Beträchtliche, schmutzighell gelbbraune Trübung; die Farbe d. Flüs. ins Graue neigend.	Augenblickl. sehr dunkle, grünlichbraune Trübung. Gleichzeitig ein unbeträchtlicher, schmutzigw. N., welcher die ganze Mischung durchzieht, aber sehr bald wieder verschwindet.	Ohne sichtbare Einwirk.; nach einigen Min. kaum bemerkbare Trübung.	Kaum bemerkb. Trübung u. Ausscheidung eines höchst unbeträchtl. feinen, pulverig-krystallinischen Niederschl.	Sehr starke, schmuzzighellgelbbraune Trübung.
	Nach 24 Stunden.					
	Ziemlich beträchtlich., zusammenhäng., dunkelrothbrauner, flock. N.; die überstehende Flüs. klar, hellbräunlichgelb.	Die Mischung wie anfangs sehr stark getrübt, was durch einen sehr fein zertheilten, pulver. N. bedingt wird; nur sehr wenig feinpulv. N. von hellgraugelber Farbe ausgeschieden.	Beträchtlicher, schmutzigdunkelgrüner, flock. N.; die überstehende Fl. undurchsichtig, schwarzgrün.	Wie anfangs.	Wie anfangs.	Sehr beträchtlicher. flock., hellgelbbrauner N., die überstehende Fl. klar, hellbräungelb.
China nova flava	A. Anfangs.					
	Wie bei B.; Niederschlag beträchtlicher.	Keine Veränderung; nach einigen Min. kaum merkliche Trübung.	Schwarze Färbung mit einem Stiche ins Grünbraune.	Kaum bemerkbare Trübung.	Wie b. B.; die Trübung etwas stärker.	Wie b. B.; Niederschlag beträchtlicher.
	Nach 24 Stunden.					
	Voluminöser, gelblichbrauner, flockiger N.; die überstehende Flüssigk. gelb. braun, klar.	Unverändert.	Wie anfangs.	Unbeträchtlicher, grauer N.	Wie bei B.	Wie b. B.; der N. etwas dunkler.

von China Piton und *China nova flava.*

Kaltbereiteter Auszug.

a) Thierleim.	b) Gerbestoff.	c) Eisenchlorid.	d) Brechweinstein.	e) Kleesaures Ammoniak.	f) Jodsäure.
Anfangs.					
Hellbraungelbe Trübung.	Ziemlich beträchtliche, hellbraungelbe Trübung, die Flüss. schwach bläulich opalisirend.	Dunkelgrünbraune, beinahe schwarze Färbung; der weissgraue N., welcher beim Reactionsversuche mit dem Decocte bewirkt wurde, nicht bemerkb.	Ohne sichtbare Einwirkung.	Ohne sichtbare Einwirkung.	Nicht sehr beträchtliche, gelbe Trübung.
Nach 24 Stunden.					
Zusammenhängender, dunkelrothbrauner N.; wen. beträchtl. wie beim Decoct. Die überstehende Fl. klar, dunkelweingelb.	Wie anfangs, nur hatte sich ein höchst unbedeutender Nied. von hellbräunlichgelber Farbe ausgeschieden.	Zieml. beträchtlicher, schmuzzig dunkelgrüner, flockig. N.; d. überstehende Flüss. fast undurchsichtig schwarzgrün.	Wie anfangs.	Höchst unbedeutender, pulveriger, blassbläulich-grüner N.; die überstehende Fl. klar, intensiv bräunlichgelb.	Ziemlich beträchtlicher, flockiger, hellgelbbrauner N.; die überstehende Flüss. intens. braungelb.
B. Anfangs.					
Augenblickl. Trübung; in kurzer Zeit dunkelgelbbrauner flock. Niederschlag.	Keine Veränderung.	Dunkelgrünschwarze Färbung.	Keine Veränderung.	Sehr unbeträchtl., gelbbraune Trübung; nach einig. Min. stärker hervortr.	Zieml. beträchtl. gelbbraune Trübung; nach einig. Minut. beträchtlicher, dunkelgelbbrauner, flockiger N.
Nach 24 Stunden.					
Sehr volumin., die Flüss. ganz durchlagernder gelbbrauner N.	Wie anfangs.	Wie anfangs.	Wie anfangs.	Höchst unbeträchtl., pulver., schmutzigweisser N.; die überstehende Fl. klar, gelbbraun.	Blassgelblichbr. sehr beträchtl., flockiger N.; die überstehende Flüss. klar, nach Jod riechend.

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Verhalten des Blutcoagulums gegen metall. Farben. Nach TAYLOR sowohl als WEISSENBORN wird das Blutcoagulum in mit Chromoxyd gemalten Tassen an den Stellen der grünen Verzierung heller, als an den weissen. NEWBIDDING sah einmal eine rothe Blume einer Tasse sich im Coagulum wiedergeben. *(VALENTIN'S Repert.* 1841. *p.* 286.*)*

Verfälschung des Safrans durch Calendulablumen und Saflor lässt sich nach WINCKLER u. GRUNER am besten durch Silberlösung u. Eisenchlorid entdecken. Es wird nämlich der Auszug des ächten Safrans durch beide Reagentien nicht getrübt; dagegen der Auszug der Verfälschungsmittel durch beide getrübt und nach längerer Zeit gefällt. *(Jahrb. für prakt. Pharm.* 1842. *S.* 73.*)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central-Blatt.

16. Juli 1842. №. 31.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Neue Beiträge zu Kenntniss der Chinarinden, von F. L. Winckler.

(*Schluss.*)

VI. Cortex Caribaeus. China caribaea. Von dieser zwar hinlänglich bekannten, in Goebel's Waarenkunde S. 82 gut beschriebenen Rinde, welche jetzt nur als Seltenheit in dem Handel vorkommt, konnte W. nur wenig zur Untersuchung verwenden. Sie hat hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung grosse Aehnlichkeit mit der folgenden Rinde, und enthält wie diese eine beträchtliche Menge Chinovabitter.

VII. China de Rio Janeiro. China nova brasiliensis. Diese in Goebel's Waarenkunde S. 91 beschriebene und T. 13 abgebildete Rinde erhielt W. als falsche *Cortex adstringens brasiliensis* zur Untersuchung. Sie ist hinsichtlich des chemischen Verhaltens der *China nova surinamensis* sehr ähnlich, enthält aber mehr rothen oxydirten Gerbestoff. 5 Drachmen der Rinde lieferten 15 Gr. Chinovabitter.

Hierher gehört auch die Rinde, welche W. vor einigen Jahren unter dem Namen *China von Bahia* erhalten hat, und mit *China alba* (Goebel) für identisch hielt. Das darin sichtbar vertheilte gelbe Harz ist ebenfalls Chinovabitter.

VIII. China alba. Cortex Chinae albus. Hierunter versteht W. die von Martiny neuerdings beschriebene und untersuchte, von Martius,

in dessen Grundrisse der Pharmakognosie S. 95 unter III. als falsche *Alcornoque* beschriebene Rinde. Sie enthält eine beträchtliche Menge sehr leicht zu reinigendes Chinovabitter. Ein zufällig erlittener Unfall und Mangel an Material machte es unmöglich, den Bitterstoff quantitativ zu bestimmen.

Aus den Resultaten dieser Versuche geht hervor, dass die Rinden fast aller bis jetzt bekannten, dem *Genus Cinchona* nahe stehenden Gewächse, namentlich die Geschlechter *Buena* und *Exostemma* kein Chinin oder Cinchonin, aber Chinovabitter in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten. In fast allen bis jetzt untersuchten echten Chinarinden wurde ebenfalls mehr oder weniger Chinovabitter aufgefunden. W. glaubt nicht, dass das Chinovabitter mit Salsaparin identisch sei, da es ihm nicht gelungen ist, aus irgend einer der bekannten Sassaparillsorten des Handels eine dem Chinovabitter entsprechende Verbindung darzustellen. Eine Wiederholung der Elementaranalyse des Chinovabitters wäre daher gewiss sehr wünschenswerth. Es ist W. gelungen, constante Verbindungen des Chinovabitters mit Metalloxyden darzustellen. Dieses erreicht man auf eine sehr einfache Weise, indem man reinstes, fein zerriebenes Chinovabitter mit der doppelten Gewichtsmenge frisch bereiteten trocknen Kalkhydrat innig mengt, das Gemisch mit der 24—30fachen Gewichtsmenge destillirten Wassers übergiesst, und diese Mischung unter beständigem Umrühren bis zum Kochen erhitzt und dieses einige Minuten unterhält. Das Chinovabitter verbindet sich hierbei mit dem Kalk zu einer im Wasser leicht löslichen Verbindung, und wird aus dieser durch Säuren ganz unverändert wieder abgeschieden. Diese Kalkverbindung ist nun zur Darstellung der oben bezeichneten Metalloxydverbindungen sehr geeignet, da man nur nöthig hat, die durch einen geringen Kalküberschuss stark basisch reagirende Auflösung bis zum Verschwinden der basischen Reaction tropfenweise unter beständigem Umrühren mit verdünnter Salpetersäure zu versetzen, die Flüssigkeit durchs Filter von dem etwa mit ausgeschiedenen Chinovabitter zu trennen, und das zuvor ziemlich verdünnte Filtrat alsdann mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, essigsaurem Bleioxyd oder salpetersaurem Silberoxyd zu versetzen, um die entsprechenden Metallverbindungen zu gewinnen. Die beiden letzteren Salze scheiden sich sogleich in Gestalt eines weissen gelatinösen Niederschlags aus; die Kupferoxydverbindung besitzt denselben Aggregatszustand, ist aber blassblau von Farbe und trocknet zu einer lockerzusammenhängenden, sehr leicht zerreiblichen, glänzenden, dunkelspangrünen Masse aus. Die durch Zusatz von Salpetersäure genau neutralisirte Flüssigkeit reagirt weder basisch noch sauer.

Uebersicht des Alkaloidgehaltes der echten Chinarinden.

a. *Chininhaltige Rinden.*

	In 16 Unzen grossherzogl. hess. Apothekergewicht.
	Chinin.
1. *China regia.* (Beste Sorte in unbedeckten dicken flachen Stücken.)	164 Gr.
2. *China Jaen pallida.* (In dicken und mitteldicken Röhren*.)	28 „

b. *Cinchoninhaltige Rinden.*

	Cinchonin.
3. *China rubiginosa.*	
a) Beste schwere Sorte.	256 Gr.
b) Geringe Sorte.	77 „
4. *China Huanuco.* (In kräftigen mitteldicken Röhren.)	190 „
5. *China flava fibrosa.* (In dicken bedeckten flachen Stücken.)	81 „

c. *Rinden, welche Cinchonin und Chinin enthalten.*

	Cinchonin.	Chinin
6. *China carthagena dura optima.*		
a) (*China flava Cusco*, nach eigener Bestimmung.)	260 Gr. aus Cinchonin u. Chinin, ungefähr zu gleichen Theilen u. wenig Cusconin besteh.	
b) Die gewöhnliche Sorte des Handels.	16,3 Gr.	2,4 Gr.
7. *China rubra.*		
a) Dunkelfarbige schwere flache bedeckte Stücke.	180 „	8 „
b) Helle Sorte, in dünnen flachen Stücken.	80 „	6 „

* Für sich kommt die helle Jaen-China jetzt gar nicht mehr in dem Handel vor und ist deshalb auch wenig bekannt; sie wurde, wie wir wissen, weit früher in Deutschland eingeführt als die *China pseudo-Loxa* (dunkle Jaen). Man findet dieselbe noch selten als Beimengung anderer Rinden, namentlich zuweilen bei der Loxachina, und häufig erhielt ich unter dem Namen helle Jaen-China nichts als hellfarbene Stücke der *China pseudo Loxa*, die aber sehr leicht zu unterscheiden ist. Einen beträchtlichen Vorrath heller Jaen-China fand ich zufällig in einer Materialhandlung in Frankfurt; es wurde mir bemerkt, dass dieselbe wenigstens schon vor 40 Jahren angekauft sei.

	Cinchonin.	Chinin.
8. *China Loxa.* (In mitteldicken kräftigen Röhren, von sehr frischem Ansehen*.)	23 Gr.	33 Gr.
9. *China Jaen nigricans. s. Pseudo-Loxa.* In mitteldicken Röhren.	2,8 „	0,7 „
10. *China Huamalies.*		
a) In dicken Röhren und flachgebogenen Stücken.	66 „ mit noch beigemengtem unreinen Cinchonin.	23 „
b) In kräftigen, bedeckten, mitteldicken Röhren, von besonders frischem Ansehen.	8 „	— „
c) In dünnen Röhren, welche der *Loxa-China* beigemengt waren.	8,5 „	0,6 „

d. *Cusconinhaltige Rinden.*

	Cusconin.
China Cusco vera.	107,5 Gr.

e. *Chinovabitterhaltige Rinden.*

	Chinovabitter.
China nova surinamensis.	261 Gr.
China nova flava. (Nach eigener Bestimmung.)	134 „
China de Rio Janeiro,	384 „
China Piton.	256 „

Cortex Caribaeus.
China alba (MARTINY). } Der quantitative Gehalt an Chinovabitter noch zu ermitteln.

(B. Rep. XXV. S. 289 — 327.*)*

Ueber den Rückstand von Bereitung der Blausäure, über Prüfung der Blausäure, Berlinerblau und Cyanquecksilber, von WACKENRODER.

Rückstand von Bereitung der Blausäure. Wenn man die Blausäure mittels Schwefels, genau nach der kürzlich mitgetheilten Methode des Verf.

* In GEIGER's Handbuche der Pharmacie (neueste Ausgabe) 2r. Band ist S. 949 die Vermuthung ausgesprochen, die von W. untersuchte Loxa-China sei wahrscheinlich nicht die gewöhnliche, sondern wahre Loxa-Rinde gewesen; W. bemerkt hierzu, dass die von ihm untersuchte Loxa-Rinde unmittelbar aus einer Original-Kiste genommen war, und in sehr kräftigen mitteldicken Röhren von sehr frischem Ansehen bestand. Der geringe Preis, das Pfund 1 fl. 30 kr. spricht wohl mehr für die gewöhnliche als bessere Sorte der Loxa-China.

darstellt, so hinterbleibt ein geruchloser dickbreiiger Rückstand von gelblich-weisser oder auch oberflächlich bläulicher Farbe. Wird er in der verstopften Retorte erst mit heissem Wasser mehrmals ausgezogen und dann auf einem Filtrum bis zum gänzlichen Verschwinden der sauren Reaction der ablaufenden Flüssigkeit mit kaltem Wasser ausgewaschen, so erhält er eine leicht grüne Färbung. Das bei weiterm Auswaschen abtröpfelnde Wasser wird aber nur weiss opalisirend, erleidet durch Chlorbaryum nur noch eine schwache Trübung und wird von Eisenchlorid violett gefärbt, aber nicht getrübt. Es behält auch bei sehr langem Auswaschen noch einen opalisirenden Schein. Indessen wird die Flüssigkeit nunmehr gar nicht oder kaum wahrnehmbar von Chlorbaryum getrübt, und weder von Kaliumeisencyanid, noch schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak verändert; Eisenchlorid aber bewirkt eine dunkelblaue Färbung. Die zuerst abgelaufene Flüssigkeit reagirt sehr stark sauer und giebt mit Alkalien einen unbedeutenden, grünlichen Niederschlag von Eisenoxydoxydul. Sie enthält also neben saurem schwefelsaurem Kali nur eine geringe Menge schwefelsauren Eisenoxyduls, dessen Entstehung aus dem Eisencyanür begleitet sein dürfte von der Bildung von Ameisensäure. Der getrocknete Rückstand hat eine blassblaue Farbe. Wird er an der Luft schwach geglüht, so lässt sich alsdann alkalisch reagirendes Kaliumeisencyanür und ein wenig schwefelsaures Kali mit Wasser auslaugen, während der schwarze Rückstand beim Uebergiessen mit Salzsäure viel Wasserstoffgas und ein wenig Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Wird derselbe aber stark geglüht, so schmilzt er, und tritt an Wasser stark alkalisch reagirendes Blutlaugensalz ab, aber nur eine Spur schwefelsaures Kali. Der geschmolzene Rückstand besteht alsdann in Schwefeleisen und metallischem Eisen, und löst sich daher unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und späterhin Wasserstoffgas in verdünnter Salzsäure auf.

Daher kann man den von seinen löslichen Theilen befreiten Rückstand in der Retorte als eine constante Verbindung von Eisencyanür mit Kaliumeisencyanür und einer gewissen Menge von schwefelsaurem Kali ansehen. Sie muss, gleich dem gemeinen Berlinerblau, für ein gemischtes Cyanür des Eisens gehalten werden. Aus der Menge der entwickelten Blausäure lässt sich auch ohne directe quantitative Zerlegung des Rückstandes einigermaassen die Zusammensetzung dieses gemischten Cyanürs bestimmen. Nimmt man nämlich an, dass aus 10 Grm. Blutlaugensalz normal 1,758 Grm. Cyanwasserstoffsäure entwickelt werden, so würde diese Menge nur sehr wenig differiren von 1,722 Grm., was gerade $\frac{2}{3}$ von 2,585 Grm. ist, derjenigen Menge von Blausäure nämlich, die sich bei völliger Zerlegung des Kaliumcyanürs entwickeln müsste. Die Differenz von 0,036 kann füglich von der gleichzeitigen Zersetzung des Eisencyanürs herrühren. Demnach

würde die Formel $2 K Cy_2 + 3 Fe Cy_2 + x (KO, SO_3)$ die Mischung des Rückstandes repräsentiren.

Uebrigens ist dieses gemischte Cyanür des Eisens sehr wenig zersetzbar. Wird dasselbe in noch feuchtem Zustande mit Salpetersäure digerirt. bis es dunkelblau geworden ist, hierauf mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit abfiltrirt, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, woraus etwas Eisenoxyd durch Alkalien, aber keine Spur von Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt werden kann. Nach vollständigem Auswaschen des Königswassers färbt sich die durchlaufende Flüssigkeit grünlichgelb und enthält nunmehr etwas Kaliumeisencyanid aufgelöst. Das ausgewaschene Berlinerblau nimmt beim Trocknen eine blaugrüne Farbe an, und nach dem Glühen in einem offenen Platintiegel erhält man wieder ein Gemenge von Kaliumeisencyanür, schwefelsaurem Kali, Schwefeleisen, metallischem Eisen und wenig Kohle. Wenn man das gemischte Cyanür, anstatt mit Salpetersalzsäure, mit chlorsaurem Kali und etwas Salzsäure, oder mit reinem wässrigen Chlor behandelt, so erhält man ein mattes Berlinerblau, welches aber nicht wesentlich von dem erstern abweicht.

Das Berlinerblau überhaupt, welches auf irgend eine Weise mittels des Kaliumeisencyanürs oder Kaliumeisencyanids dargestellt worden, kann immer nur als ein Zweifach-Doppelcyanür und in der Regel als ein gemischtes Cyanür des Eisens angesehen werden. Die Formel $3 Fe Cy_2 + 2 Fe_2 Cy_6$ für das aus Eisenoxydsalzen durch Kaliumeisencyanür gefällte Berlinerblau, und die Formel $3 Fe Cy_2 + Fe_2 Cy_6$ für das aus Eisenoxydulsalzen durch Kaliumeisencyanid niedergeschlagene Berlinerblau drücken keinesweges genau die Mischung dieser Cyanüre aus. Eben so wenig ist der Niederschlag aus Eisenvitriol durch Blutlaugensalz genau $Fe Cy_2$. Wenn dieser Niederschlag der Luft ausgesetzt und dann mit Salzsäure digerirt wird, so liefert er ein ausgezeichnet schönes Berlinerblau. Nimmt man an, dass $9 Fe Cy_2$ durch Aufnahme von $3 O$ aus der Luft sich in $Fe_2 O_3$ und $3 Fe Cy_2 + 2 Fe_2 Cy_6$ verwandeln, so müsste die Salzsäure Eisenoxyd ausziehen. Dieses findet aber nicht Statt, sondern das beigemengte Kaliumeisencyanür ist mehr als hinreichend, das entstehende Eisenchlorid wieder zu zersetzen. Ein Theil des Kaliumeisencyanürs bleibt aber dennoch immer mit dem fertigen Berlinerblau verbunden und kann durch Säure nicht daraus ausgezogen werden.

Es liess sich vermuthen, dass der Rückstand von der Destillation der Blausäure nach GEIGER's Vorschrift nicht abweichen werde von dem vorhergehenden. In der That zeigte er sich ganz gleich mit demselben, nur mit dem einzigen Unterschiede, dass weniger schwefelsaures Eisenoxydul durch Wasser aus demselben ausgezogen werden konnte.

Anders verhält es sich aber mit dem Rückstande des Blutlaugensalzes von der Destillation mit Phosphorsäure. Es erschien der Rückstand dickbreiig und stellenweise trocken. Er hatte eine weisse und oberflächlich etwas blaue Farbe. Beim Auslaugen mit kaltem und heissem Wasser wurde eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit erhalten, welche durch ihre stark saure Reaction den guten Ueberschuss von Phosphorsäure, und durch ihr Verhalten gegen Chlorbaryum, Chlorcalcium, ammoniakalisches Chlorcalcium, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und Eisenchlorid sowohl die Gegenwart von phosphorsaurem Kali, als auch von einer grossen Menge unzersetzt gebliebenen Kaliumeisencyanürs verrieth. Phosphorsaures Eisenoxydul fand sich natürlich nicht darin. Der gut ausgewaschene Rückstand besass eine himmelblaue Farbe. Er erweichte in der Glühhitze. Wasser zog dann alkalisch reagirendes Blutlaugensalz in ziemlicher Menge aus, aber kein phosphorsaures Salz. Das Unlösliche war ein schweres, schwarzes, metallisches Pulver, welches mit verdünnter Salzsäure kein übelriechendes, noch Bleizukkerpapier schwärzendes Wasserstoffgas entwickelte. Es muss daher vorläufig angenommen werden, dass dieser Rückstand ein Zweifach-Doppelcyanür von $Fe\ Cy_2$ mit $2\ K\ Cy_2 + Fe\ Cy_2$ war.

Prüfung der Blausäure. Es ist schon angeführt worden, dass die mit Phosphorsäure destillirte Blausäure vollkommen rein sei, und dass sie deshalb, namentlich ohne Zusatz von Alkohol, durch die Sonnenstrahlen sehr bald gefärbt und zersetzt werde. Sie eignet sich daher offenbar nicht zu einem Medicamente, welches vorräthig gehalten werden muss.

Das mit Schwefelsäure dargestellte Präparat enthält immer eine geringe Menge von Ameisensäure und eine Spur Schwefelsäure, die möglicherweise als schweflige Säure mit verflüchtigt wurde. Die Beimischung dieser beiden Säuren in unbedeutender Quantität kann nicht füglich als eine, dem Medicamente nachtheilige angesehen, sondern muss vielmehr als eine zur Conservation desselben nothwendige betrachtet werden. Die nach W. bereitete Blausäure wurde ohne allen Zusatz von Alkohol vom **13.** Juli bis **12.** September in die Sonne gestellt, ohne dass sie auch nur die mindeste Veränderung erfahren hätte.

Die Schwefelsäure beträgt in der nach W. bereiteten Blausäure immer nur so wenig, dass erst dann eine wahrnehmbare Trübung von verdünntem Chlorbaryum darin hervorgebracht wird, wenn man $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Unze der Blausäure zum Versuche anwendet. Der grosse Ueberschuss von Schwefelsäure, der nach W's. Vorschrift zur Zersetzung des Blutlaugensalzes genommen wird, ist aber nicht nur nicht die Ursache des Uebergehens einer Spur von Schwefelsäure, sondern vermindert sogar dieselbe durch das regelmässige Kochen des Retorteninhaltes. Die nur mit **1** Atom Schwefelsäure bereitete

Blausäure, obgleich nicht bis zur breiigen Consistenz des Rückstandes destillirt, und ungeachtet nichts von dem Retorteninhalte übergeworfen worden war, erlitt eine offenbar stärkere Trübung durch Chlorbaryum.

Die Menge der Ameisensäure wechselt, wie es scheint, nur nach der längeren oder kürzeren Zeitdauer der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kaliumeisencyanür, ohne dass ein Ueberschuss von freier Schwefelsäure eine wesentliche Aenderung darin hervorbrächte. Es scheint nämlich, dass die aus 10 oder 20 Grm. Blutlaugensalz mit 12 oder 24 Grm. Schwefelsäure nebst 20 oder 40 Grm. Wasser destillirte Blausäure eben so viel Ameisensäure enthält, als wenn man 20 Grm. des Salzes, nach Geiger's Vorschrift, mit 10 Grm. Schwefelsäure und 90 Grm. Wasser destillirt und nur 37,5 Grm. Flüssigkeit abzieht, dass aber ihre Menge etwas zunimmt, wenn 40 Grm. Kaliumeisencyanür mit 48 Grm. Schwefelsäure und 80 Grm. Wasser der Destillation unterworfen werden, weil im letztern Falle die Zeitdauer der Einwirkung der Schwefelsäure vervierfacht wird. Uebrigens ist aber auch dann die Menge der Ameisensäure nur so gering, dass sie bloss nach der Reduction des Quecksilberoxyds bemessen werden kann. Nach einer möglichst genauen, immer aber nur approximativen Bestimmung ergab sich die Menge der Ameisensäure in der aus 40 Grm. Blutlaugensalz destillirten, also in 352 Grm. wässrigen Blausäure so gross, dass 0,200 Grm. Quecksilber davon reducirt wurden. Hiernach würde sich die Menge der Ameisensäure berechnen zu 0,037 Gr. in 352 Grm. Blausäure, oder zu $\frac{1}{100}$ Procent.

Wird die wässrige oder wässrig-weingeistige Blausäure mit einem kleinen Ueberschusse von salpetersaurem Silberoxyde versetzt zur Fällung des Cyans, und wird nun die abfiltrirte Flüssigkeit erhitzt, so findet keine Reduction des Silbers Statt. Die starke Verdünnung verhindert die Einwirkung der Ameisensäure offenbar. Das Cyansilber reducirt sich in einer Glasröhre erhitzt, indem es schmilzt und dann verglimmt. Nach starkem Glühen verliert das Metall die anfänglich graue Farbe und wird silberweiss.

Schüttet man feingepulvertes Quecksilberoxyd in die Blausäure, so entsteht eine graue Trübung, während das Oxyd sich auflöst. Die Trübung entsteht dann vorzüglich, wenn man auf einmal die entsprechende Menge von fein gepulvertem trocknen Quecksilberoxyde der Blausäure hinzufügt, ohne Zweifel deshalb, weil alsdann die zur Reduction erforderliche Wärme frei wird. Trägt man dagegen successive das Oxyd ein, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden ist, so färbt sich die Flüssigkeit erst dann, wenn sie zur Krystallisation des Quecksilbercyanids erwärmt wird. Eine sehr geringe graue Färbung erleidet auch die mit Phosphorsäure destillirte Blausäure. Diese kann aber nur herrühren von der Einwirkung der Blausäure auf die Spur von Quecksilberoxydul, welches sich, wenn nicht immer, doch meisten-

theils neben ein wenig metallischem Quecksilber in dem Quecksilberoxyde befindet. Man kann sich von der Gegenwart des Oxyduls in dem Oxyde dadurch überzeugen, dass man dasselbe mit sehr verdünnter Salpetersäure in der Kälte zusammenreibt und die Auflösung mit einer hinlänglichen Menge von Chlornatrium oder verdünnter Salzsäure versetzt. Abgesehen von dem kleinen Säureüberschusse, den das durch Auflösen von Quecksilberoxyde in kalter verdünnter Salpetersäure bereitete salpetersaure Quecksilberoxyd immer enthält, ist dieses Präparat als Reagens eben dieses Gehaltes an salpetersaurem Quecksilberoxydul wegen nicht immer anwendbar.

Uebrigens kann man sich des Quecksilberoxyds, wie Ure es früher empfahl, zur Bestimmung der Stärke der Blausäure nicht bedienen. Man verbraucht bis zum gänzlichen Verschwinden des Geruchs nach Blausäure immer mehr Quecksilberoxyd, als der Bestimmung des Cyans durch salpetersaures Silberoxyd zufolge davon erforderlich sein würde. Der Grund davon liegt ohne Zweifel in der Leichtigkeit, mit welcher sich basisches Cyanquecksilber bildet, selbst wenn noch nicht alle Blausäure durch das Quecksilberoxyd gesättigt ist. Indessen bleibt das einzige Mittel zur Darstellung von reinem Quecksilbercyanid die Auflösung des Oxydes in Blausäure. Aus Berlinerblau und Quecksilberoxyd erhält man es jederzeit alkalihaltig.

Zu Prüfung der Blausäure auf Salzsäure hat der Verf. versucht, das Chlor an Eisen oder Zink zu binden, indem er diese Metalle ein Paar Stunden lang in der Blausäure liegen liess und dann wenige Minuten hindurch damit kochte. Es entstand hierbei eine Spur von Eisencyanür und dann Berlinerblau, so wie ein wenig Zinkcyanür; ein lösliches Chlormetall hatte sich aber nicht gebildet. Am Zuverlässigsten ist aber die Benutzung des Borax, indem man eine Lösung dieses Salzes mit Blausäure vermischt und zur Trokkenheit verdampft, um die Blausäure vollständig zu verjagen. Das rückständige Salz in Wasser aufgelöst und mit ein Paar Tropfen reiner Salpetersäure vermischt, darf durch salpetersaures Silberoxyd nicht im mindesten eine Trübung geben. Jede kleine Menge von Salzsäure, die man der Blausäure zuvor hinzugefügt hatte, lässt sich auf diese Weise mit Sicherheit wieder entdecken. *(Arch. der Pharm. XXIX. p. 47—56.)*

Ueber den Wassergehalt der schwefels. Kali-Thonerde, v. Hertwig,

Bekanntlich krystallisirt der Kalialaun unter den gewöhnlichen Bedingungen mit 24 Aeq. Wasser. Verändert man diese Bedingungen durch Ein-

wirkung der conc. Schwefels. und der Wärme, so bilden sich Verbindungen von anderem Wassergehalte.

Legt man Alaunkrystalle in concentrirte Schwefelsäure und lässt sie damit in einem verschlossenen Gefässe stehen, so zeigt sich nach 14 Tagen, dass sie sich, ohne sich aufgelöst zu haben, in der ganzen Flüssigkeit gleichmässig vertheilt haben. Die Flüssigkeit ist dadurch in eine weisse kleisterartige Masse übergegangen.

Lässt man diese kleisterartige Masse an der Luft stehen, so geht sie in dem Maasse, als die Schwefelsäure Wasser anzieht, in den krystallinischen Zustand über; es bilden sich Octaëder, wahrscheinlich von demselben Wassergehalte, wie in der weiter unten angeführten Verbindung. Setzt man aber zu dieser Masse Wasser, so geht sie unter starkem Erwärmen in den festen Zustand über. Löst man das Doppelsalz in diesem Zustande in kochendem Wasser auf, und lässt es als Krystallmehl sich ausscheiden, schüttet die Flüssigkeit, die viel Schwefelsäure enthält, davon ab, befreit es so viel wie möglich durch Pressen zwischen Fliesspapier von der anhängenden Schwefelsäure und löst es dann in warmen Wasser auf; so krystallisirt es aus der kalten Auflösung in regelmässig ausgebildeten Octaëdern. Diese so erhaltene Verbindung hat also dieselbe Krystallform wie der gewöhnliche Alaun, unterscheidet sich aber von ihm im Wassergehalte. Sie enthält nämlich nur 32,741 Proc. Wasser; es sind also 1 Aequiv. Doppelsalz mit 14 Aequiv. Wasser verbunden. Bei 100° schmelzen die Krystalle und verlieren einen Theil ihres Wassers.

2) Reibt man Alaunkrystalle zu Pulver und setzt zu diesem so viel Schwefelsäure von der gewöhnlichen Concentration, dass es damit zu einer breiartigen Masse wird, so findet eine Erwärmung Statt, und das Gemenge geht in den festen Zustand über. Erwärmt man das Ganze im Sandbade langsam, so wird die Masse nach und nach weicher, und zwischen 70° und 80° C. erhält man eine klare Flüssigkeit. Lässt man diese erkalten, so findet bei 40° ein plötzliches Erstarren der Flüssigkeit Statt, und das Thermometer steigt dabei bis zu 60°. Die Masse ist nun so fest, dass man das Thermometer nicht herausnehmen kann, ohne Gefahr zu laufen es zu zerbrechen, und mit einem Glasstabe bringt man nur geringe Eindrücke auf der Oberfläche derselben hervor.

Erwärmt man die erstarrte Masse von Neuem, so findet wieder bei 40° eine Auflösung Statt; erhöht man aber nun die Temperatur bis zu 130°, so fängt die Flüssigkeit an zu kochen, nur Wasser geht fort und das Thermometer steigt sehr langsam bis auf 140°. Bei dieser Temperatur fängt die Flüssigkeit an dickflüssig zu werden, und nachdem der grösste Theil des Wassers fortgegangen ist, scheidet sich das Doppelsalz als ein körniger weis-

ser Niederschlag aus. Die Ausscheidung kann man dadurch beschleunigen, dass man noch Schwefelsäure zugiesst. Lässt man nun die Flüssigkeit erkalten, so löst sich der Niederschlag nicht wieder auf, eben so wenig, wenn man noch Wasser zusetzt. Man kann sogar die Flüssigkeit, zu der man Wasser zugesetzt hat, kochen, und es erfolgt sogleich keine Auflösung; erst nach längerem Kochen erfolgt in dieser allmälig die Auflösung. Die Zusammensetzung des Doppelsalzes hat sich durch diese Behandlung nicht geändert. Befreit man den Niederschlag von aller überschüssigen Schwefelsäure durch Auswaschen auf dem Filtrum und trocknet ihn dann gehörig, so findet sich, dass er noch 9,401 Proc. Wasser enthält; 1 Aequiv. Doppelsalz ist also mit 3 Aequiv. Wasser verbunden.

Dieses Wasser ist jedoch nur sehr schwach gebunden, denn es entweicht schon bei 100° C. Diese schwerlösliche Modification des Alauns hat alle krystallinische Structur verloren; unter dem Mikroskope erscheint das Pulver, welches sich sandartig anfühlt, in formlosen undurchsichtigen Massen.

Was nun die Fähigkeit dieser Verbindung betrifft, in die in Wasser lösliche Modification des Alauns, d. i. in den gewöhnlichen Alaun, in Berührung mit Wasser wieder überzugehen, so ergiebt sich folgendes Resultat. Es löste sich von dieser Verbindung in Wasser auf:

nach 24 Stunden	0,633 Proc.
- 48 -	1,09 -
- 72 -	1,35 -
- 120 -	1,724 -

Wurde die Verbindung bei 120° C. und bei einer sehr hohen Temperatur, die aber nicht bis zum Rothglühen ging, erhitzt, so lösten sich im ersteren Falle nach 24 Stunden 0,05, nach 48 Stunden 0,72 und nach 72 Stunden 0,75 Proc., im letzteren Falle aber nach 24 Stunden 0,028, nach 44 Stunden 0,51 und nach 72 Stunden 0,68 Proc. vom Doppelsalze in Wasser auf.

Kocht man das schwerlösliche Doppelsalz mit Wasser, so findet erst nach 20 bis 30 Minuten eine vollkommene Auflösung Statt, während der gebrannte Alaun sich schon in kurzer Zeit auflöst.

3) Erwärmt man die Alaunkrystalle bei 100° C., so lösen sie sich zu einer klaren Flüssigkeit auf, ohne dass aber ein Aufschäumen Statt findet, welches erst bei höheren Temperaturgraden der Fall ist. Erhält man diese Flüssigkeit bei dieser Temperatur, so wird sie mit dem Entweichen des Wassers immer dickflüssiger, und wird, wenn man das Erwärmen so lange fortsetzt, als noch ein Gewichtsverlust Statt findet, zu einer durchsichtigen, klaren, glasartigen Masse. Das Wasser entweicht aber sehr langsam, und namentlich zuletzt so, dass eine Quantität von 2,879 Grm. Alaun erst nach

einem 16stündigen Erwärmen bei derselben Temperatur (100°) keinen Wasserverlust mehr erlitt. Die Quantität Wasser, die der Alaun bei dieser Temperatur verloren hatte, beträgt 18,947 Proc. Demnach enthält die glasartige Masse 32,741 Proc. Wasser, und das Verhältniss, in welchem die Anzahl der Aequivalente des Doppelsalzes zu denen des Wassers steht, ist daher 1 : 14.

Es giebt sonach zwei Verbindungen der schwefelsauren Kali-Thonerde mit Wasser von derselben Zusammensetzung, die aber, weil die Bedingungen, unter denen sie sich gebildet haben, ganz verschieden sind, auch in ihren qualitativen Eigenschaften sich vollkommen unterscheiden. Während die eine nur in Krystallform bestehen kann, diese eine ihr wesentlich zukommende Eigenschaft ist, erscheint die andere nur im amorphen Zustande; während erstere bei 100° mit dem Zerstören der Krystallform eine bestimmte Quantität Wasser verliert, und ein anderes Verhältniss zwischen Doppelsalz und Wasser eintritt, verliert letztere bei dieser Temperatur kein Wasser.

Aus diesem bestimmten Verhältnisse zwischen Doppelsalz und Wasser in der amorphen Verbindung zeigt sich, dass mit dem Zerstören der Krystallform bei 100° zwar das chemische Gleichgewicht zerstört wird, aber die Verwandtschaft beider Theile zu einander bei dieser Temperatur, wenn auch geschwächt, noch vorhanden ist. Daher ist das Schmelzen der Salze in ihrem Krystallwasser nichts anderes, als eine Auflösung einer Verbindung (in welcher sich das Verhältniss zwischen Salz und Wasser geändert) in dem noch überschüssigen Wasser, dessen Kochpunkt aber, wegen der Beziehung, in welcher es noch zur vorhandenen Verbindung steht, höher liegt, als es sonst der Fall sein würde. Nur erst dann, nachdem diese Metamorphose im noch vorhandenen Krystalle vorgegangen ist, wird die Krystallform des Alauns zerstört werden, die dem aufgehobenen Verhältnisse zwischen der schwefelsauren Kali-Thonerde und dem Wasser bei den gewöhnlich Statt findenden Bedingungen zukam. Das Schmelzen der Krystalle wird daher auch nur von dem Eintreten dieses veränderten Verhältnisses abhängen, ist eine Folge desselben und eine nur secundäre Erscheinung.

Steigert man die Temperatur von 20° zu 20° C., so fängt bei 120° C. die glasartige Masse an, sich aufzublähen, und verwandelt sich in eine poröse undurchsichtige; das Wasser entweicht ebenfalls sehr langsam, und erst nach einem 12stündigen Erwärmen bei dieser Temperatur findet kein Gewichtsverlust mehr Statt. Der Wasserverlust beträgt 36,094 Proc. vom Gewichte des Alauns.

Setzt man die Erwärmung bei 140°, 160° etc. fort, bis bei diesen bestimmten Graden kein Wasserverlust mehr eintritt, so ergiebt sich folgendes Resultat:

Bei	Gewichtsverlust auf 100 Th. krystallisirten Alaun.	Wassergehalt der entstandenen Verbindungen in Procenten.	In Aequivalenten.
20°	0	45,460	24
100	18,905	32,741	14
120	36,094	14,647	5
140	36,094	14,647	5
160	36,094	14,647	5
180	43,505	3,452	1
200	44,439	1,836	$\frac{1}{2}$

Alle diese Verbindungen erscheinen, mit Ausnahme des Alauns, im amorphen Zustande.

Geht man von dem Verhältnisse, in welchem sich die schwefelsaure Thonerde mit Wasser verbindet, aus, so könnte man, ohne eben noch durch einen andern Grund dazu berechtigt zu sein, das Verhältniss, in welches jedes einzelne Salz zum Wasser tritt, auf folgende Weise durch die chemischen Formeln bezeichnen:

$$(\dot{K}\dddot{S} + \dot{\bar{H}}_6) + (\dddot{\bar{A}}l\,\dddot{S}_3 + \dot{\bar{H}}_{18})$$
$$(\dot{K}\dddot{S} + \dot{\bar{H}}_2) + (\dddot{\bar{A}}l\,\dddot{S}_3 + \dot{\bar{H}}_{12})$$
$$(\dot{K}\dddot{S} + \dot{\bar{H}}_2) + (\dddot{\bar{A}}l\,\dddot{S}_3 + \dot{\bar{H}}_3)$$
$$\dot{K}\dddot{S} + (\dddot{\bar{A}}l\,\dddot{S}_3 + \dot{\bar{H}})$$
$$2\dot{K}\dddot{S} + (2\dddot{\bar{A}}l\,\dddot{S}_3 + \dot{\bar{H}})$$

(Pogg. Annal. LV. p. 99—107.)

Bildung von Cyanverbindungen im Hohofen.

Bromeis hat eine Masse untersucht, die sich, neben einer Eisensau, in den Gestellrückständen von der letzten Campagne des mägdesprunger Hohofens vorgefunden hatte. Zinken fand dieselbe bestehend aus Kohlen, eingeknetet in eine gallertartige, beim Zerdrücken nach Ammoniak riechende Masse, in der sich feste, vierseitig tafelförmige Krystalle porphyrartig ausgeschieden, vorfanden. Er übergab die Masse und die Krystalle an Bromeis, und dieser fand darin neben bedeutenden Portionen von freiem Kali, kohlensaurem Kali, kieselsaurem Kali, mangansaurem Kali (welches doch grösstentheils schon zersetzt war) einen beträchtlichen Gehalt an cyansaurem Kali, Cyankalium und Cyaneisenkalium, indem, wie aus nachfolgender Analyse ersichtlich, letzteres die erwähnten schönen vierseitigen tafelförmigen Krystalle ausmachte.

Stimmten auch die Krystalle in ihrer Form genau mit der des Blutlaugensalzes überein, so machte doch ihre schöne hellgrüne Farbe für ihre Reinheit besorgt, weshalb man sie noch einmal in Wasser umkrystallisirte. Die grüne Farbe, welche von einer Spur von beigemengtem Eisencyanid herzurühren schien, war hierdurch ganz verschwunden, indem nun die ausgeschiedenen Krystalle die eigenthümliche gelbe Farbe des Blutlaugensalzes besassen. Die Analyse ergab:

			Berechn. Zusammensetzung des Blutlaugensalzes.
Eisen	0,0252	12,40	12,85
Kalium	0,0760	37,40	37,11
Cyan	0,0760	37,30	37,22
Wasser	0,0260	12,80	12,82
	0,2032	100,00	100,00

Beweist auch die grosse Uebereinstimmung der angeführten Analysen auf das Unzweifelhafteste, dass die aus erwähnter Salzmasse erhaltenen Krystalle reines Blutlaugensalz sind, so bleibt es dennoch zweifelhaft, dass sie schon fertig gebildet in der geschmolzenen Masse enthalten waren; und es ist im Gegentheile gewiss, dass sie erst bei dem Auslaugen aus dem Cyankalium, bei der Gegenwart von geringen Mengen Eisen, entstanden sind, indem, wie auch Liebig in seiner Theorie der Blutlaugensalzbildung ausführlicher anführt, das Blutlaugensalz schon in der Rothglühhitze zersetzt, und stets erst beim Auslaugen des mit Eisen, Eisenoxyd oder Schwefeleisen gemengten Cyankaliums gebildet wird, indem, wenn die Flüssigkeit nur mässig erwärmt ist, sich schon Eisen, da Wasser zersetzt wird, mit Wasserstoffentwickelung auflöst, der Sauerstoff einen Theil des Kaliums in Kali verwandelt und das mit dem Kalium zu Cyankalium verbunden gewesene Cyan an das Eisen abtritt, welches nun als Cyaneisen in die Verbindung des Cyankaliums eingeht, und dieses in Blutlaugensalz verwandelt. Geschieht diese Auflösung kalt, so wird zwar kein Wasser zersetzt, wohl aber häufig Sauerstoff aus der Luft absorbirt.

Da ferner Cyankalium keinen Augenblick bei Gegenwart von Luft geschmolzen werden kann, ohne dass sich nicht ein Theil in cyansaures Kali verwandelte, dagegen die Auflösung des letztern sich schon bei der geringsten Erwärmung zersetzt, indem kohlensaures Kali und entweichendes Ammoniak gebildet werden; dann aber auch das Cyan des Cyankaliums bei Gegenwart von freiem Kali in ebenfalls entweichendes Ammoniak und Ameisensäure beim Auflösen zerfällt, so erklärt Vorhergehendes vollkommen die Bildung sämmtlicher neben dem Cyankalium in der ausgelaugten Masse enthaltenen Salze, wie auch die nach dem Uebergiessen der kohligen Masse mit

Wasser und dem darauf folgenden Ausscheiden der verschiedenen Salze beobachtete reichliche Entwickelung von Ammoniak.

Vergleicht man die neuerdings von LIEBIG zur Bildung des Cyans angeführten Bedingungen, mit denen, welche im Hohofen Statt gefunden haben, so findet man zwar alle, den Elementen nach, hier wieder, doch unter einigen anderen Verhältnissen.

Dort wurde nämlich der Stickstoff in fester Form, und zwar gleich in Verbindung mit dem Kohlenstoffe, dem Kalium dargeboten, während wir im Hohofen durchaus keine andere Quelle, als in der durch das Gebläse in den Ofen geführten Luft, für den Stickstoff finden. Es bleibt daher in diesem Falle kein anderer Weg für die Bildung des Cyans übrig, als dass der Stickstoff der Luft, begünstigt durch Druck und äusserst hohe Temperatur, sich direct mit dem Kohlenstoffe des gebildeten Kohlenkaliums vereinigt, und so Cyan und Cyankalium gebildet habe; welche Entstehungsweise auch schon durch eine ältere Angabe von DESFOSSES, wonach Cyan durch Ueberleiten von atmosphärischer Luft über ein glühendes Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle gebildet werden soll, bestätigt wird. *(Pogg. Annal. LV. p.* 89—97.*)*

Kleinere Mittheilungen.

Röhrenverbindungen von BRUNNER. Der Verf. beschreibt eine Methode der gasdichten Röhrenverbindung, die überall anwendbar ist, wo keine entschieden sauren Gase vorkommen, also auch in den meisten Fällen der organischen Analyse. Um eine ausgezogne Röhre mit einer weiten zu verbinden, kittet man in das Ende der weiten mit Siegellack einen durchbohrten kupfernen Pfropf, schiebt das ausgezogene Röhrenende in das Loch desselben bis an die vor der Spitze befindliche Erweiterung und umgiebt dann letztere mit einem Kitte, der bereitet wird aus gleichen Theilen Bleiweiss, Mennige und Leinölfirniss ($\frac{1}{2}$ Stunde mit $\frac{1}{10}$ Bleiglätte gekocht). Will man zwei weite Röhren verbinden, so wird jedes Ende mit einem kupfernen Pfropfe versehen, durch beide dann ein Röhrchen geschoben, an das in der Mitte eine Scheibe gelöthet ist, auf jede Fläche der Scheibe etwas Kitt gebracht und dann die Röhren fest an einander geschoben. Vor dem Wägen wird der Kitt entfernt und der Pfropf durch ein Wachskügelchen geschlossen. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. III. p.* 314.*)*

Reagens auf Kupfer. Durch eine zufällige Beobachtung kam VERGUIN darauf, dass man aus jeder mit Salzs. schwach angesäuerten kupferhaltigen Flüssigkeit das Kupfer deutlich erkennbar metallisch abscheiden kann, wenn man die Flüssigkeit auf ein Platinblech bringt und darauf ein blankes Stück Eisenblech so legt, dass es sowohl den Tropfen, als das Platin berührt. Es bildet sich auf der Platinfläche ein Kupferüberzug, der fest anhängt und stets seine eigenthümliche Farbe trägt. *(J. de Ph.* 1841. *Juin p.* 367—370.*)*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss in Leipzig* zu beziehen.

Bei **C. F. Amelang** in **Berlin** erschien so eben und ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes zu beziehen

Physikalisch-chemisches

Hülfsbuch,

die verschiedenen Eigenschaften und chemischen Processe aller ökonomisch-, pharmaceutisch- und technisch wichtigen Körper auf anschauliche Art zu bequemer Uebersicht darstellend;

von ***Zenneck***, Professor der Chemie in Stuttgart.

21 Bogen im grössten Octav. **1842.** Maschinen-Velinpapier. Sauber geheftet 2 Thlr. 22½ Sgr.

Durch das vorliegende, mit eben so grossem Fleisse als tiefer Sachkenntniss ausgearbeitete physikalisch-chemische Hülfsbuch hat sich der Herr Verf. ein um so grösseres Verdienst erworben, als er diese seine Arbeit in eine leicht übersichtliche Form, und zwar, sehr zweckmässig, in vier Abtheilungen gebracht hat, denen dann noch eine Sammlung von 87 Schematen, als räumlich-sinnliche Darstellungen chemischer Processe, folgt, wodurch nicht blos dem Lernenden im Fache der Physik und Chemie manche verwickelte Veränderungen bei dergleichen Processen verständlich gemacht, sondern auch dem Lehrer die Mittel an die Hand gegeben werden, wie er dieselben am deutlichsten erklären kann. Ref. trägt daher kein Bedenken, dieses so nützliche Buch, dessen Preis, abgesehen von dem kostspieligen Druck, überaus billig ist, aufs Angelegentlichste zu empfehlen, und bemerkt dabei nur noch, dass die äussere Ausstattung wahrhaft elegant zu nennen ist.

M——.

Anzeige.

In dem **pharmaceutischen Institute zu Jena** beginnen bald nach Michaelis d. J. die Vorlesungen und praktischen Uebungen für das Winterhalbjahr 1842 und 1843. Der **sechste** öffentliche Bericht über diese Lehranstalt, an welcher gegenwärtig 23 der Pharmacie und praktischen Chemie Beflissene Theil nehmen, findet sich im Januarhefte des Archivs der Pharm. vom Jahre 1841. Anmeldungen zur Theilnahme an dem Institute sind möglichst frühzeitig an den unterzeichneten Director desselben zu richten.

Jena, am 2. Juli, 1842. ***Dr. H. Wackenroder,***
Hofrath und Professor.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

23. Juli 1842. №. 32.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig

Untersuchungen über Eiter, von Dr. Lehmann und Dr. Messerschmidt.

Unter dem Mikroskope erscheint der Eiter als eine Flüssigkeit, in der eine grössere oder kleinere Menge fester Körper schwimmt. Die Flüssigkeit selbst, welche aus dem Cytoblastem des Eiters und einer grössern oder geringern Menge von thierischem Wasser besteht, ist homogen und bietet durchaus nichts Besonderes dar; die festen Theile sind die Eiterkörperchen, mit welchen gleichzeitig bisweilen Zellen anderer Art, Fasern oder dergl. wahrgenommen werden. — Die Eiterkörperchen verrathen durch lichtere und dunklere Stellen, die sich deutlich wahrnehmen lassen, auch dem ungeübten Auge, dass ihre Zusammensetzung nicht gleichförmig sei. Ihre Form nähert sich mehr oder weniger der runden; ihre Grösse dagegen kann sehr verschieden sein, doch lässt sich der Durchmesser eines Körperchens, wie wir es vollkommen ausgebildet im guten Eiter sehen, $= \frac{1}{200}'''$ angeben. Die Ränder sind meist scharf und genau umschrieben, bisweilen aber auch unregelmässig und matt gezeichnet. Die Oberfläche ist gewöhnlich wegen kleiner Excrescenzen rauh, bisweilen aber auch glatt; die Peripherie ist durchsichtig, weniger das Centrum. Die meisten Abweichungen von den so eben angegebenen Merkmalen finden sich bei frisch secernirtem und bei schlechtem Eiter, so dass man bei ersterm nicht selten in den mannigfachen Formen die verschiedenen Entwickelungsstufen der Eiterkörperchen beobachten kann. Bisweilen bewegen sich auch Infusorien auf dem Sehfelde, und B. Langenbeck beob-

achtete sogar Conferven im Eiter rotziger Pferde. Nach der Verf. Meinung sind diese lebendigen Erscheinungen ohne Bedeutung auf das Wesen und die Natur des Eiters, in dem sie sich finden, sondern hängen mehr von äusseren Einflüssen, besonders aber der Temperatur ab. Die bisweilen bald mehr, bald weniger zahlreich sich findenden Krystalle sind hinsichtlich ihrer Entstehung zwar auch von äusseren Einflüssen abhängig, doch scheint es, dass dieselben meist in einem engern Zusammenhange mit dem Vegetationsprocesse der eiternden Fläche stehen. Der Form nach sind diese Krystalle meist Prismen, bisweilen auch Würfel.

Durch gewisse chemische Mittel gelingt es, die Eiterkörperchen so zu zerlegen, dass wir ihre einzelnen Theile genau unterscheiden können. Die granulirte Oberfläche zeigt uns noch vor ihrem vollkommenen Verschwinden, dass sie die Hülle kleinerer Körperchen sei, die man als Zellenkerne, *Nuclei*, bezeichnet; ihre Zahl ist gewöhnlich drei; mehr als fünf nie. Der Durchmesser beträgt $\frac{1}{500}$ — $\frac{1}{700}$'''. In diesem Zellenkerne oder an seiner Peripherie sieht man die sogenannten Kernkörperchen, *Nucleoli*, als dunkle, immer gleichförmig erscheinende Punkte von $\frac{1}{1000}$ — $\frac{1}{1100}$''' Grösse.

Mit den Eiterkörperchen finden sich bisweilen auch Zellen anderer Art vermengt, die zwar immer nur von der eiternden Fläche und deren Umgebung abgestossen sind, aber doch in Bezug auf Diagnose bemerkt werden müssen. Schleimkörperchen sind entweder plattrundliche, ovale, zart granulirte Körperchen von ungefähr $\frac{1}{300}$''' Durchmesser, in welchen sich nicht selten ein *Nucleolus* entdecken lässt, oder wirkliche Epithelium-Zellen, welche hinsichtlich ihrer Erkenntniss nicht in Zweifel lassen können; doch muss dem Beobachter das verschiedene Epithelium an den verschiedenen Stellen des Körpers bekannt sein, da sonst Täuschungen möglich sind, besonders mit dem sogenannten Uebergangsepithelium. Blutkörperchen können mit Eiterkörperchen nicht verwechselt werden, da ihre Form und Färbung zu verschieden ist; eher kann es mit den Lymphkörperchen geschehen, welche zwar noch kleiner als die Blutkörperchen sind, aber mehr kugelförmig und auf der Oberfläche meist granulirt; im Innern sieht man auch einen dunkeln Kern. Fettbläschen sind zart, kugelrund; nicht selten bilden eine grosse Menge kleiner Körperchen ein grösseres, welches dann wie granulirt erscheint; auffallend ist die starke Lichtbrechung, welche der Meinung, dass die Kerne der Eiterkörperchen aus Fett beständen, sehr entgegentritt.

Wird frischer Eiter mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, gehörig umgeschüttelt und bis zum Siedepunkte erhitzt, so zeigen sich unter dem Mikroskope zwischen den Körperchen Klümpchen geronnenen Eiweisses; die Körperchen selbst erscheinen etwas mehr tingirt, verzerrt und zerrissen.

Wird gutartiger Eiter mit 83 p. C. Alkohol übergossen, so scheidet sich das Eiweiss der Eiterflüssigkeit in längeren oder kürzeren Fäden und Fasern, aber weniger in Klümpchen aus; wendet man 48 p. C. Alkohol an oder schlechten Eiter, so entstehen zwischen den Körperchen nur einzelne Klümpchen. Ein 23 p. C. Alkohol bringt auf die Eiterflüssigkeit keine sichtbare Einwirkung hervor; allein die Hüllen der Eiterkörperchen erscheinen theilweise ganz verzerrt, meist oblong, zusammengedrückt, oft nach den Enden hin zugespitzt, im Allgemeinen etwas dunkler, theils weil auf ihrer Oberfläche sich Eiweisspartikel niedergeschlagen haben, theils aber auch, weil der Inhalt der zerplatzten Körperchen mit geronnen ist.

Reiner alkoholfreier Aether bringt keine Coagulation in der Eiterflüssigkeit hervor; die Körperchen werden nach längerer Einwirkung nur wenig verzogen.

Eine Auflösung von 1 Theil Jod in 9000 Theilen Wasser bringt keine bemerkbare Fällung in der Eiterflüssigkeit hervor; die Körperchen werden aber davon gelb gefärbt, die Kerne durch die Hüllen hindurch deutlicher erkennbar. Eine Auflösung von 1 Th. Jod in 600 Th. kochsalzhaltigem Wasser macht die Eiterflüssigkeit in grösseren Klümpchen gerinnen; die Körperchen werden fast gelbroth gefärbt, etwas dunkler und verzerrt; allein trotz dem sind hier die Kerne deutlicher zu erkennen, als in dem unvermischten Eiter. Ganz ähnlich wirkt eine Auflösung von Jod in Alkohol auf den Eiter ein.

Lässt man concentrirte Salzsäure (spec. Gew. = 1,18) unmittelbar auf Eiter unter dem Mikroskope einwirken, so scheidet sich das Eiweiss in käsigen Klumpen aus der Eiterflüssigkeit aus und hüllt zum Theil die ganz verzerrten und zerstörten Körperchen mit ein. Die Anwendung einer verdünnten Säure (Salzsäure von 1,18 spec. Gew. mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt) scheidet aus der Eiterflüssigkeit einzelne Klümpchen aus, macht die Körperchen trüber, verzerrt sie bedeutend und sprengt sie grösstentheils, so dass man an manchen zuweilen recht deutlich einen Kern hervortreten sieht. Lässt man so verdünnte Salzsäure auf Eiter wirken, dass in 100,000 Th. Flüssigkeit 36 Th. wasserfreier Salzsäure enthalten sind, so findet keine Coagulation der Eiterflüssigkeit Statt, die Hüllen der Eiterkörperchen quellen aber so bedeutend auf, dass sie das Doppelte ihrer ursprünglichen Grösse erlangen; nach einiger Zeit platzt die Hülle, so dass sie hier und da zackig und lappig erscheint: die Hüllen gleichen anfangs einem ausgebreiteten blassen Tuche, auf welchem die Kerne liegen, bilden später nur einen matten Hof um die Gruppen der Kerne und verschwinden endlich gänzlich, so dass nur noch die Gruppen von 2, 3 oder 4 Kernen zu erkennen sind; die Kerne sind bei normalem Eiter meist zu dreien kleeblattartig gruppirt, scharf umschrieben und von gleicher Grösse; in allen las-

sen sich ein oder zwei excentrische Punkte, die wir einstweilen Kernkörperchen nennen wollen, bei günstiger Beleuchtung recht deutlich wahrnehmen. Nach Lösung aller Hüllen bringt diese verdünnte Salzsäure keine weitere Veränderung hervor.

Das zweite Hydrat der Salpetersäure (spec. Gewicht = 1,42) übt dieselbe Einwirkung auf den Eiter aus wie concentrirte Salzsäure, nur mit dem Unterschiede, dass hier die ganze coagulirte Masse zugleich etwas gelblich gefärbt wird. Verdünnt man diese concentrirte Salpetersäure mit dem zehnfachen Volumen Wasser und bringt den Eiter damit in Berührung, so zeigt sich eine schöne Gerinnung der Eiterflüssigkeit in einzelnen Klümpchen, die Körperchen selbst erscheinen dunkler und bekommen auf ihrer Oberfläche ein granulirtes Ansehen. Wird eine so weit verdünnte Salpetersäure angewandt, dass in 10,000 Theilen Wasser 5 Theile wasserfreie Salpetersäure enthalten sind, so zeigt sich keine Veränderung im Eiterserum; die Körperchen erleiden aber ganz dieselbe Veränderung, wie durch höchst verdünnte Milchsäure; auch hier treten die Kerne auf der Hülle recht schön hervor.

Eine Auflösung frisch geglühter Phosphorsäure (welche 123 Theile Wasser auf 1 Theil wasserfreie Phosphorsäure enthält) macht die Eiterflüssigkeit gerinnen und lässt die Körperchen sehr verzerrt und besonders sehr zusammengeschrumpft erscheinen. Wird dagegen dieselbe Phosphorsäure mit so viel Wasser verdünnt, dass 1 Th. trockne Phosphorsäure auf 753 Th. Wasser kommen, so ist in der Eiterflüssigkeit keine deutliche Coagulation mehr wahrzunehmen; die Körperchen haben keine scharf umschriebenen Ränder mehr, erscheinen fast hüllenlos und sind sehr verzogen; die Kerne treten nicht besonders deutlich hervor. Wendet man aber eine Flüssigkeit an, in welcher 1 Theil der geglühten Phosphorsäure mit 9500 Theilen Wasser vermischt ist, so tritt nicht nur keine Gerinnung der Eiterflüssigkeit ein, sondern die Körperchen quellen auf, ihre Hüllen platzen und werden endlich gelöst, bis nun die Kerne sich eben so schön wie bei Anwendung verdünnter Salzsäure darstellen.

Concentrirte Essigsäure (spec. Gewicht = 1,056) bringt im Eiterserum keine Veränderung hervor, verzerrt aber schnell die Körperchen, macht deren Hüllen verschwinden und hinterlässt eine schleimige oder gallertartige Masse, in welcher eine Menge dunklerer Punkte zu erkennen sind; von einzelnen Körperchen bleiben blos 3, 4 oder 5 wenig zusammenhängende Punkte zurück. Verdünntere Essigsäure (von einem spec. Gew. = 1,035 bis zum gewöhnlichen *Acetum destillatum*) bringt die schon längst bekannten, von Jul. Vogel und Henle beschriebenen Phänomene hervor, wie wir sie bei der Salzsäure und allen hinlänglich verdünnten Säuren gefunden haben; der einzige Unterschied, den wir etwa bei Anwendung der Essigsäure beobachte-

ten, ist der, dass die Hüllen nicht so bedeutend aufquellen, ehe sie zerplatzen, als bei Anwendung von Salzsäure. Man wird weiter unten sehen, dass man nicht bei jedem Eiter die Kerne so scharf umschrieben, von gleicher Grösse und Anzahl in jedem Eiterkörperchen findet; denn die Anwendung verdünnter Essigsäure ist für die Diagnose des guten und schlechten Eiters von nicht untergeordneter Wichtigkeit.

Concentrirte Milchsäure (1 Theil wasserfreier Säure mit 86 Th. bis mit 200 Th. Wasser) wirkt wie concentrirte Essigsäure, macht die Hüllen und grösstentheils auch die Kerne der Eiterkörperchen schwinden; die Rudimente der Körperchen gruppiren sich zu einer schleimigen, stark punktirten Masse. Verdünnte Milchsäure (1 Th. Säure in 800 bis 6000 Theilen Wasser) macht die Hüllen etwas durchsichtiger, bläht sie auf, macht die Kerne deutlicher und löst endlich die Hülle, wie alle erwähnten Säuren in verdünntem Zustande.

Sauerkleesäure (1 Theil in 47 Theilen Wasser aufgelöst) bringt an den Eiterkörperchen dieselben Erscheinungen hervor, wie die vorerwähnten verdünnten Säuren; eben so wirkt Weinsäure (1 Th. in 195 Th. Wasser), Traubensäure (1 Th. in 215 Th. Wasser), Citronensäure (1 Th. in 400 Th. Wasser).

Lässt man eine concentrirte Lösung von Citronensäure (1 Th. in 3 Th. Wasser) auf Eiter wirken, so bemerkt man im Eiterserum keine Veränderung, die Körperchen werden aber anfangs verzerrt, die Hülle ist nicht mehr zu unterscheiden, endlich sind nur noch 4 bis 5 Punkte als Rudimente der Körperchen zu erkennen; eben so wirken die concentrirteren Lösungen der Bernsteinsäure (1 Th. in 31 Th. Wasser) und Benzoësäure (1 Th. in 200 Theilen Wasser).

Eine Auflösung von 1 Th. Aetzkali in 116 Th. Wasser wirkt auf die Körperchen schnell zerstörend; doch werden die Eiterkörperchen, selbst wenn man noch concentrirtere Lösungen anwendet, nie vollkommen aufgelöst; immer bleibt ein gallertartiger, stark punktirter, grieslicher Rückstand. Wendet man aber sehr verdünnte Kalilösungen an (z. B. 1 Th. in 20000 Th. Wasser), so werden die sphärischen Eiterkörperchen anfangs nur etwas verzogen, der distincte Rand schwindet, sie werden etwas lichter, es treten einzelne Punkte stärker hervor, man sieht endlich nichts als die Conglomerate solcher Punkte; bei Bewegung der Flüssigkeit trennen sich allmälig einzelne solcher Punkte von ihren Gruppen; man sieht von einem Eiterkörperchen oft nur 2—3 Punkte übrig bleiben und endlich trennen sich, wenn man die Flüssigkeit stark bewegt, alle diese Punkte, so dass sie nur einzeln suspendirt in der Flüssigkeit enthalten sind. Um diese Erscheinungen genau beobachten zu können, muss man noch gewisse Cautelen berücksichtigen; zunächst

darf man nicht zu viel Eiter auf das Objectglas bringen, weil sich sonst die einzelnen Körperchen zusammengruppiren und dann entweder gar nicht von dem Reagens angegriffen werden oder einen ziemlich gleichförmigen, nur von einzelnen Punkten durchsetzten Brei geben; andrerseits ist auch darauf zu achten, dass das Reagens mit dem Eiter gehörig zusammengerührt werde, damit dasselbe mit allen Theilen des Eiters gehörig in Berührung komme. Das Diffusionsvermögen der Salze in den dichten eiweisshaltigen Flüssigkeiten ist nur höchst gering; daher geschieht es sehr gewöhnlich, dass man neben einem ganz veränderten, oft völlig zerstörten Eiterkörperchen ein anderes, noch vollkommen erhaltenes sieht. Bei den Salzen ist die Einwirkung noch ungleichförmiger als beim Kali und den Säuren.

Aetzammoniak, im concentrirten Zustande auf den Eiter angewandt, wirkt ganz wie Aetzkali, nur etwas ungleichmässiger. Wird Aetzammoniak mit der 12fachen Menge Wasser verdünnt und der Eiter wohl damit angerührt, so schwinden allmälig die Hüllen der Körperchen, einzelne Kerne lassen sich erkennen, doch auch diese verschwinden bald vor dem Auge und lösen sich in eine wolkige Masse auf, in der einzelne dunkle Punkte wie in einem griesigen Brei zu erkennen sind.

Die Lösungen von kohlensauren Alkalien, einfach-kohlensaures Kali (1 Th. in 52 Th. Wasser), einfach-kohlensaures Natron (1 Th. in 61 Th.), anderthalb-kohlensaures Ammoniak (1 Th. in 56 Th.) wirken auf die Eiterkörperchen etwas anders als die ätzenden Alkalien; sie machen zunächst die Hüllen schwinden, verziehen aber die Körperchen selbst ausserordentlich, so dass sie oft eckig und lappig werden, häufig ziehen sie sich sehr in die Länge und bilden zwei Spitzen u. dgl. m.; Kerne lassen sich nicht unterscheiden, unstreitig, weil ihre Oberfläche bald vom kohlensauren Alkali aufgelockert wird; nach längerer Einwirkung werden einzelne Körperchen blasser und zerstieben bei Bewegung der Flüssigkeit zu einzelnen dunkeln Punkten, die man selbst noch nach 5 bis 6 Stunden in der Flüssigkeit herumschwimmen sieht.

Wässrige Lösungen von Kochsalz, Salmiak und Chlorkalium (1 Th. in 200 Th. Wasser) machen die scharfen Ränder der Eiterkörperchen schnell verschwinden, die Körperchen selbst werden kleiner, körnig und zackig, die Kerne sind nie deutlich mehr zu erkennen, selbst wenn man sie vor Anwendung der Salzlösung durch die Hülle hindurch recht gut unterschieden hat. Wendet man gesättigte Lösungen von denselben Salzen an, so verschwindet die Hülle eben so schnell und es treten die gleichsam gezahnten Ränder hervor, allein die Körperchen selbst werden dabei sehr verzerrt, namentlich werden sie mehr oblong und eckig.

Gesättigte Lösungen anderer Salze, z. B. von schwefelsaurem Kali, Natron und Ammoniak- salpetersaurem Kali und Natron, milchsaurem Kali und Natron, Jodkalium, doppelt-kohlensaurem Kali und Natron wirken ganz wie gesättigte Kochsalzlösung; die Hüllen der Eiterkörperchen sieht man auch hier schnell zu Grunde gehen, sie werden selbst aber sehr verzerrt, häufig birnförmig und trapezoïdisch; von Kernen ist nichts zu erkennen. Verdünnte Lösungen derselben Salze machen blos die Hüllen schwinden und hinterlassen ein kleineres rundes Körperchen, das wie von einer grumösen Materie umgeben ist.

Phosphorsaures Natron und phosphorsaures Natron-Ammoniak in gesättigter Lösung verziehen die Eiterkörperchen ganz ausserordentlich, wirken aber nicht lösend auf die Hüllen; die Körperchen schrumpfen zwar zusammen, behalten aber ihre scharf umschriebenen Ränder.

Eine Lösung von doppelt-chromsaurem Kali in 112 Th. Wasser macht die Eiterflüssigkeit gerinnen und färbt diese, nicht aber die Körperchen, gelb; das Eiweiss scheidet sich theils in Fäden, theils in Flocken aus; die Körperchen werden etwas verzerrt, behalten aber ihre scharf umschriebenen Ränder.

Bringt man eine Auflösung von 3 Th. Aetzkali und 50 Th. Salpeter in 300 Th. Wasser, oder von 1 Th. Borax in 16 Th. Wasser mit Eiter in Berührung, so löst sich sehr schnell die Hülle der Körperchen; im Ganzen erscheinen diese selbst nur wenig verzogen, dagegen bei weitem kleiner als vorher. Lässt man diese Lösungen einige Zeit auf den wohl durchgerührten Eiter wirken, so erkennt man nur Klümpchen, in welchen einzelne Punkte wie durch eine leichte Gallerte zusammengehalten werden; man sieht hier und da einzelne noch unveränderte Kerne in der Flüssigkeit herumschwimmen; indessen sieht man nie so schöne Kernaggregate, wie bei Anwendung verdünnter Säuren; die Kerne sind unregelmässig zusammengeklumpt; diese Klumpen sind es, die sich allmälig auflockern, durchscheinend werden und endlich sich bis auf einzelne Punkte auflösen, welche letztere bei Bewegung der Flüssigkeit sich trennen und einzeln in der Flüssigkeit suspendirt bleiben.

Die Wirkungen von Lösungen der Metallsalze auf den Eiter sind nicht von besonderem Belange; durch die meisten derselben wird das Eiweiss der Eiterflüssigkeit zu Klümpchen coagulirt, die Körperchen selbst aber schrumpfen zusammen und werden mehr oder weniger verzerrt. Zuweilen werden die Hüllen gesprengt und die Kerne somit deutlicher erkannt. Ganz ähnlich wirkt Gerbsäure und wässrige Kreosotlösung auf den Eiter.

Werden mittels verdünnter Salzsäure oder Essigsäure die Kerne der Eiterkörperchen sichtbar gemacht und man fügt dann eine Salmiak-

lösung hinzu, so verschwindet allmälig die scharfe Begrenzung der Kerne, und diese verwandeln sich in gleichförmige granulöse Aggregate von rundlicher Form.

Bringt man Eiter mit nicht zu concentrirter Salmiaklösung in Berührung, so verschwinden, wie schon oben erwähnt, die scharfen Umrisse jedes einzelnen Körperchens; dasselbe wird meist ein wenig verzerrt, etwas kleiner und lässt selbst Kerne, die vorher durch die Hülle zu unterscheiden waren, nicht mehr erkennen; jedes Körperchen hat sich in eine rundliche, grumöse Masse verwandelt; setzt man nun zu den so veränderten Körperchen verdünnte Salzsäure oder Essigsäure, so lassen sich durchaus keine Kerne mehr sichtbar machen.

Frische vom Schleime befreite Rindsgalle liess die Eiterflüssigkeit unverändert, machte aber die Hüllen der Körperchen schwinden, stellte keine scharf umschriebenen Kerne dar, sondern schien dieselben nur in eine granulöse Materie aufzulockern; selbst beim Erwärmen fand keine Auflösung Statt; die granulösen Körperchen blieben selbst nach längerer Zeit unverändert.

Gehen wir zunächst von der Hülle der Eiterkörperchen aus, so ergiebt sich aus den eben mitgetheilten Versuchen, dass fast alle organischen und mineralischen Säuren bei hinlänglicher Verdünnung diese Hülle wegen eingetretener endosmotischer Wirkung zwischen dem säuerlichen Eiterserum und dem flüssigen Inhalte der Eiterkörperchen stark aufblähen, verdünnen, platzen machen und endlich ganz auflösen. Wir haben ferner gesehen, dass durch verdünnte Lösungen von Salmiak, Kochsalz und einigen anderen Salzen die Hülle ebenfalls gelöst wird, und doch zeigt sich der Erfolg der Einwirkung beider Classen von Körpern in mikroskopisch-mechanischer Hinsicht höchst verschieden; denn abgesehen davon, dass die namhaft gemachten Alkalisalze nie deutliche, scharf begrenzte Körper erscheinen lassen, so wird die Hülle der Körperchen von den Salzen nicht erst aufgebläht wie von den verdünnten Säuren, sondern ohne weiteres aufgelöst. Die Ursache dieser Verschiedenheit liegt lediglich darin, dass die Salzlösungen im Allgemeinen weit mehr auflösende und auflockernde Kraft für die Proteïnverbindungen besitzen als die verdünnten Säuren.

Wir haben es hier mit einer von den bei weitem noch nicht hinlänglich untersuchten und beschriebenen Modificationen des Proteïns zu thun; sie ist ein dem Eiweis noch am nächsten stehender Körper, der sich von dem gewöhnlichen Eiweiss nur durch eine geringere Menge Salze und freien Alkalis unterscheidet. Es gelingt nämlich, diesen Körper aus dem Eiereiweiss sowohl als aus dem Käsestoffe auf verschiedene Weise darzustellen. Die hierauf bezüglichen Versuche sind folgende:

Verdünnt man das Eiweiss aus Eiern, besonders solchen, die längere Zeit in Kalkwasser gelegen haben, mit viel Wasser, so scheiden sich eine Menge weisser Flocken aus, die von Salmiak und Kochsalzlösung sehr leicht wieder aufgelöst werden; verdünnt man diese Lösung wieder mit Wasser, so scheiden sich von neuem Flocken aus, die auf Zusatz einer Salzlösung alsbald wieder verschwinden; besser noch lässt sich diess an mit Wasser angerührtem Eidotter trotz der durch das Fett bedingten Trübung beobachten.

Schlägt man Eiweisslösung mit verdünntem Spiritus nieder, so wird der Präcipitat bekanntlich wohl zum Theil wieder von reinem Wasser aufgelöst; durch Kochsalz und Salmiaklösung wird er aber selbst in der spiritushaltigen Flüssigkeit vollkommen wieder aufgelöst.

Versetzt man Eiweisslösung mit höchst verdünnter Milchsäure, so dass eine starke Trübung entsteht, die Flüssigkeit aber kaum merklich Lakmus röthet, so wird auch dieser Niederschlag sehr bald durch die erwähnten Salzlösungen vollkommen wieder aufgelöst.

Wird Käsestofflösung, sei diese aus der Milch als Educt oder aus Kali und Eiweiss als Produkt erhalten worden, durch verdünnte Milchsäure bis zur starken Opalescenz versetzt, so wird auch diese Flüssigkeit durch Zusatz einer Salzlösuug alsbald wieder klar.

Ist das Eiweiss der Eier wirklich in Zellen enthalten, so besteht diese Zellenmembran aus derselben Materie, aus welcher die Hüllen der Eiterkörperchen zusammengesetzt sind; bekannt ist wenigstens, dass beim Filtriren des Eiereiweisses immer etwas auf dem Filter bleibt; dasselbe wird durch Aussüssen mit Wasser nicht hinweggenommen, wenn man es aber mit einer Salmiaklösung übergiesst, so geht es schnell in Auflösung über und bildet eine klare, dorch Kochen coagulirbare Lösung; durch blosse Verdünnung mit vielem Wasser scheiden sich auch hier aus der ungekochten Flüssigkeit einige Flöckchen wieder mit aus.

Die meisten Dotterkügelchen schwimmen nicht wie blosse Fettblasen im Eiweiss herum; sondern sind von einer mehr oder weniger granulirten Haut umgeben; deren Existenz lässt sich gerade dadurch recht gut darthun, dass man Salmiak oder Kochsalz mit dem Objecte zusammenbringt; die Oberfläche des Dotterkügelchens verliert dann das granulirte Ansehen und wird völlig glatt und eben, oder es stellen sich aus Fetttröpfchen gruppirte Körper dar, welche nach der Anwendung von Kochsalz den Kolostrumkörperchen gleichen. Im Eidotter vorzüglich solcher Eier, die längere Zeit gelegen haben, finden sich eine Menge granulirter Körperchen, welche ebenfalls von Kochsalz und Salmiak vollkommen aufgelöst werden.

Wir finden also in der Hülle der Eiterkörperchen einen Stoff, den wir künstlich aus Eiweiss auf verschiedene Weise darstellen können und der sich

auch zuweilen beim Gerinnen des Blutes im luftleeren Raume, d. h. in den Gefässen und im Herzen abscheidet; er ist nichts als ein modificirtes salzarmes Eiweiss, welches den Uebergang zum Faserstoff bildet und [a]*Fibrine* genannt werden könnte. In der Substanz der Kerne der Eiterkörperchen finden wir den Faserstoff wieder, den uns Denis und Scheerer als dem venösen Blute angehörig kennen gelehrt haben; er findet sich auch in mehreren Faserstoffgerinnseln, die man nach dem Tode im Herzen findet*, und wird durch Salmiak aufgelockert, aber nicht aufgelöst; wir könnten ihn, bis wir noch mehr Modificationen gefunden haben, [b]*Fibrine* nennen. Essigsäure wirkt auf diesen nur im concentrirten Zustande ein, lockert ihn aber im verdünnten Zustande durchaus nicht auf; wir finden hierin zugleich einen Grund, gegen Henle's Ansicht anzunehmen, dass die durch Essigsäure aus den Eiterkörperchen herzustellenden 2 bis 5 runden oder ovalen Körperchen einzelne wahre Kerne, nicht aber Theile des zersprungenen Kerns seien.

Dass die Salze auflockernd auf die [b]Fibrine wirken, geht aus dem Verhalten derselben gegen die Faserstoffgerinnsel aus dem Herzen und aus venösem Blute überhaupt hervor, so wie auch aus der mitgetheilten Beobachtung des gallertartigen Faserstoffgerinnsels. Es ist hiernach nicht mehr wunderbar, warum die Salze durchaus nicht im Stande sind, die Kerne der Eiterkörperchen so schön darzustellen wie die verdünnten Säuren, da letztere nicht auflockernd wirken.

Es wurde in dem Obigen gezeigt, dass es auf keine Weise gelungen ist, die in den Kernen enthaltenen Körperchen aufzulösen; dergleichen unlösliche Körperchen wurden nicht nur ebenfalls in den Zellen des Faserstoffgerinnsels getroffen, sondern auch in Krebszellen; die geschwänzten Zellen des *Carcinoma reticulare* sind bekanntlich mit einer Menge Punkte auch ausserhalb des Kerns besetzt, auch diese lösen sich nicht in concentrirter Kalilauge. Um über die Natur dieser Körperchen ins Klare zu kommen (die theils ihrer dunkeln Farbe halber, theils ihrer Unlöslichkeit in Aether wegen nie für Fett gehalten werden können), wurde Eiter erst wiederholt mit Salmiaklösung vermischt und die klare Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand dann mit verdünntem Aetzammoniak behandelt, bis sich nur noch einzelne Conglomerate von jenen Körperchen in der Flüssigkeit zeigten; viele Punkte hatten sich conglomerirt und schienen wie durch eine gallertartige Masse zusammengehalten, theilweise stellten sie punktirte Membranen dar. Nachdem sich diese Theile ziemlich gut abgesetzt hatten, wurden sie auf ein Filter

---

* Die Verf. fanden, dass diese Gerinnsel sich zuweilen in Salmiak oder Salpeter auflösen, gewöhnlicher aber nur aufgelockert und erst nach Zusatz von etwas Kali gelöst werden.

gegeben, wo sie sich nun, mehr zusammengetreten, als einzelne dünne durchsichtige Häute zu erkennen gaben; diese wurden nun mit Essigsäure von verschiedener Stärke behandelt; allein nur wenig davon löste sich auf; dass noch ein Theil der Substanz gelöst worden war, zeigten Ammoniak, Gerbsäure und Kaliumeisencyanür in der filtrirten Flüssigkeit an. Der Rückstand auf dem Filter bildete die klarste, selbst unter dem Mikroskope völlig homogen erscheinende Gallerte.

(Schluss folgt.)

Ueber das Verhalten der Magarinsäure zu Bleihyperoxyd, von Bromeis.

Behandelt man bei einer Temperatur von ungefähr 120° Celsius Margarinsäure, Stearinsäure oder Oelsäure, unter stetem Umrühren, mit kleinen Mengen braunen Bleisuperoxyds, so beobachtet man nur eine starke Entwickelung von Wasserdampf, während sich die anfangs braune Masse bald entfärbt und dick und zähe wird. Das entweichende Gas enthält nur bei zu starkem Erhitzen, wobei ein Theil der angewandten Säure förmlich auf Kosten des Sauerstoffs des Bleisuperoxyds verbrannt wurde, ausser Luft kleine Mengen Kohlensäure, nie aber Sauerstoff. Die aus dem mit Margarinsäure erhaltenen Bleisalze wieder abgeschiedne Säure war verändert, da sie aus Alkohol nicht mehr in grossen glänzenden Schuppen, sondern in kleinen runden Körnern ausschied, die nach dem Trocknen sich mehr erdig als fettig anfühlten. Mit Wasser ausgekocht, schmolz sie schon bei 54° C. und erstarrte hierauf krystallinisch. Sie bestand aus:

C	74,17	—	74,08
H	12,43	—	12,64
O	13,40	—	13,28
	100,00	—	100,00.

Man krystallisirte die Säure nochmals um, wobei das zuerst ausgeschiedene weniger durchsichtig, schuppiger und schwerer schmelzbar als nach der ersten Krystallisation war, und nun 74,79 p. c. C. enthielt.

Da hierbei sich der Kohlenstoffgehalt bedeutend erhöht hatte, krystallisirte man diese Säure noch zweimal um, wodurch man wieder ganz reine Margarinsäure erhielt, indem sie sich in glänzenden Blättchen ausschied, bei 58° C. schmolz und bei der Analyse genau die Zusammensetzung der Margarinsäure zeigte, nämlich 75,67 — 75,77 C. und 12,64 — 12,66 H.

Hiernach ist also ein Theil der Margarinsäure bei der Einwirkung des Bleisuperoxyds unzersetzt geblieben, welches wahrscheinlich daher rührt, dass sobald man eine hinreichende Menge Oxyd zugesetzt hat, die Masse so dick wird, dass man sie nicht mehr umarbeiten kann, alle weitere Einwirkung des Oxyds auf die Säure aufhört, und durch stärkeres Erhitzen nur verbrennt.

Um daher die neue Säure freier von beigemengter Margarinsäure zu erhalten, stellte man auf die vorhin angegebene Weise eine neue Quantität mit der Abänderung dar, dass man das Bleisalz nach dem Erkalten pulverte, mit Alkohol auskochte, wobei ein grosser Theil unzersetzter Margarinsäure gelöst wurde, und die abgeschiedene Säure dann noch einmal der Einwirkung von braunem Bleisuperoxyde aussetzte und auch zum zweiten Male, wie eben beschrieben, behandelte. Beim zweimaligen Umkrystallisiren der so erhaltenen Säure sammelte man jetzt nur das sich zuletzt Ausscheidende. Dieses zeigte nach dem Auskochen mit Wasser einen viel niedrigern Schmelzpunkt, nämlich 43° C. Es enthielt 73,39 C, 12,44 H.

So sehr die hier angeführten Analysen unter einander abweichen, so zeigen sie doch darin eine grosse Uebereinstimmung, dass sie in dem Verhältnisse des Kohlenstoffs zum Wasserstoffe sämmtlich ganz genau übereinstimmen, nämlich für jedes Atom Kohlenstoff 2 Atome Wasserstoff, wie es in dem Radikal der Stearinsäure und Margarinsäure enthalten ist, anzeigen. Es hatte sich also nur der Sauerstoffgas erhöht, wodurch nothwendig auch, da weder Kohlensäure noch Kohlenwasserstoff bei der Zersetzung ausgeschieden waren, das Atomgewicht der neuen Säure im Vergleiche zu dem der angewandten Margarinsäure sich erhöht haben musste.

Um diess zu erfahren, stellte man mittels des Natronsalzes das Silber- und Bleisalz dar. Das erste enthielt 29,02 p. c. Ag O.

Das zweite bestand in 100 aus:

C	54,62	34	=	2598,8	54,09
H	8,72	66	=	411,8	8,57
O	7,94	4	=	400,0	8,31
Pb O	28,72	1	=	1394,5	29,03.
	100,00			4805,1	100,00.

Das Hydrat der oxydirten Margarinsäure hat also folgende Zusammensetzung:

C	73,39	34	=	2598,8	—	73,77
H	12,44	68	=	424,3	—	12,04
O	14,17	5	=	500,0	—	14,19
	100,00	1	=	3523,1	—	100,00.

Ist auch spätern Versuchen vorbehalten, zu bestätigen, ob angegebene Formel der wahre Ausdruck für die durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Margarinsäure oder Stearinsäure entstehende neue fette Säure sei, oder ob sie auf 2 R (C_{34} H_{66}) vielleicht wie die Uebermangansäure oder Ueberchlorsäure 7 Atome Sauerstoff oder gar auf 1 R. 5 Atome Sauerstoff enthalte, so beweisen obige Resultate doch hinlänglich die Existenz einer noch höheren Oxydationsstufe des Margaryls, als die, welche die Margarinsäure ist.

Auch auf die Oelsäuren, wie andere fette Säuren scheint das Bleisuperoxyd ähnlich oxidirend zu wirken. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XLII. S. 70—76.)*

Ueber feinstzertheilten Brechweinstein, von C. W. WEISE in Brandenburg.

In der No. 3 des 12ten Jahrganges des pharmaceutischen Centralblattes, ist von HOFFMANN eine Vorschrift, zur Bereitung eines feinst zertheilten *Tart. stibiat.* angegeben, und zwar wie folgt:

„man löst 6 Unzen *Tart. stibiat.* in 32 Unzen kochendem Wasser auf, und fällt die heisse Auflösung mit 64 Unzen Alkohol.“

Da nun diese Vorschrift viel für sich zu haben schien, so wurde der *Tart. stibiat.* besonders zur Bereitung des *Ungt. Tart. stibiat.* nach dieser Vorschrift präcipitirt, und ich erhielt allerdings ein höchst feines Pulver, welches sich herrlich für diesen Zweck zu eignen schien. Zur Bereitung der Salbe wurde nun dieser nur verwendet, als er jedoch auch einmal zur Bereitung der vorräthig gehaltenen *Solutio Tart. stib.* verwendet werden sollte, wollte er sich, selbst bei Anwendung von heissem Wasser, nicht klar auflösen.

Hierdurch wurde ich nun aufmerksam gemacht, und veranlasst, eine quantitative Analyse desselben zu machen, welche denn auch meine Vermuthung bestätigte, dass der *Tart. stib.*, auf diese Art erhalten, nicht dem krystallisirten gleich zusammengesetzt sei.

Nach der Formel berechnet, enthält der krystallisirte Brechweinstein

in 100 Theilen	0,459	Antimonoxyd
	0,141	Kali
	0,345	Weinsteinsäure
und	0,055	Krystallwasser.

Die Analyse des krystallisirten Brechweinsteines, aus welchem der präcipitirte bereitet worden war, lieferte den Beweis, dass derselbe die normale Zusammensetzung hatte, indem er folgende Resultate gab:

Schwefelantimon	0,525	= 0,453	Antimonoxyd
Schwefelsaures Kali	0,256	= 0,138	Kali
Weinsteinsaure Kalkerde	0,770	= 0,338	Weinsteinsäure
Krystallwasser und Verlust		0,071	
		1,000.	

Der präcipitirte lieferte dagegen ganz andere Resultate, und zwar folgende:

Schwefelantimon	0,619	= 0,534	Antimonoxyd
Schwefels. Kali	0,322	= 0,174	Kali
Weins. Kalk.	0,633	= 0,278	Weinsäure
Verlust		0,014	
		1,000.	

Der Brechweinstein hat sich also, wie hieraus hervorgeht, durch das Niederschlagen mit Alkohol, in seiner Zusammensetzung verändert, und wohl ein basisches Salz gebildet; und es kann daher diese Methode zur Gewinnung eines feinstzertheilten Brechweinsteins nicht angewendet werden.

Da ich, wie schon oben gesagt, nur durch Zufall darauf geleitet wurde, diese Untersuchung anzustellen, so konnte mit der alkoholischen Flüssigkeit kein Versuch angestellt werden, da dieselbe schon längst nicht mehr vorhanden war. *(Originalmittheilung.)*

Ueber basisch chromsaure Salze, von Bensch.

Tröpfelt man in kochende Lösungen neutraler Metallsalze nach und nach eine Auflösung von neutralem chromsauren Kali, so findet im Anfange keine Trübung Statt, jedoch zeigen sich auffallende Farbenveränderungen, und allmälig bilden sich Niederschläge. So z. B. geht die Farbe des Kupfervitriols durch Grün in Gelb über, und indem das Gelb ins Rothe übergeht, bildet sich ein brauner Niederschlag, der zuletzt dunkel rothbraun wird. Die Auflösung des schwefelsauren Manganoxyduls wird hellbraun, darauf dunkelbraun, und es setzt sich ein intensiv schwarzes Pulver ab. Quecksilberchlorid wird hochroth, es bildet einen gelben Niederschlag, der nach und nach eine dem Zinnober fast gleiche Farbe annimmt. Schwefelsaures Zinkoxyd wird röthlich, es bildet sich ein Niederschlag von ausgezeichnet schön gelber Farbe. Beim salpetersauren Nickeloxyde finden fast dieselben Erscheinungen wie beim Kupfervitriole Statt. Die grüne Farbe des neutralen schwe-

felsauren Chromoxyds geht durch neutrales chromsaures Kali in dunkel Rothbraun über, und setzt einen schmutziggelben Niederschlag ab u. s. w.

Werden die Niederschläge nur mit kaltem Wasser ausgewaschen, so enthalten sie stets noch mehr oder weniger Kali, diess kann jedoch durch oft wiederholtes Auskochen völlig daraus entfernt werden. Durch das Auskochen sowohl, wie durch das Auswaschen mit kaltem Wasser, werden Auflösungen saurer Salze von höchst tingirenden Eigenschaften erhalten. Die Niederschläge sind sämmtlich basischer Natur.

Das bei 100° getrocknete Mangansalz enthielt:

		Gefunden.	Berechnet.
Manganoxydul	=	50,9 Proc.	50,4 Proc.
Chromsäure	=	37,3 -	36,9 -
Wasser	=	11,8 -	12,7 -

Woraus sich die Formel $\dot{M}n^2 \dddot{C}r + 2 \dot{H}$ ergiebt. Beim Glühen verliert das Salz das Wasser völlig, es entweicht Sauerstoffgas und der Rückstand ist braun.

Unter den Salzen ist wohl besonders merkwürdig das basisch chromsaure Chromoxyd. Das basisch chromsaure Zinkoxyd möchte als Malerfarbe eine Anwendung finden. *(Pogg. Ann. LV. p. 97—98.)*

Kleinere Mittheilungen.

Wirkung des Bleihyperoxyds auf Zimmtsäure, von STENHOUSE. Beim Kochen von Bleihyperoxyd mit einer Auflösung von Zimmtsäure zeigte sich sogleich ein Geruch nach Bittermandelöl, und das Bleihyperoxyd hatte eine helle Ocherfarbe angenommen. Diese Farbenveränderung rührte von der Reduction des Bleihyperoxyds zu Bleioxyd her. Um zu bestimmen, mit welcher Säure sich das Blei verbunden hatte, wurde das Salz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die organische Säure durch wiederholte Krystallisationen gereinigt. Sie hatte alle äusserlichen Charaktere der Benzoësäure. Die Analyse ergab auch 69,76 C, 5,03 H 25,20 O.

Auch unterchlorigsaurer Kalk wandelt Zimmtsäure in Benzoësäure um, aber die sich alsdann bildende ölige Flüssigkeit ist nicht Bittermandelöl, da ihr Geschmack und Geruch ganz verschieden und weit aromatischer sind. *(Journ. f. pr. Chem. XXVI. p. 136—138 aus Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. 1841 July.)*

Schwefels. Eisenoxyd-Chinin hat WILL in kleinen, stark bitter schmeckenden, farblosen Octaëdern erhalten, als er ein Gemenge der Auflösungen von schwefels. Chinin und schwefels. Eisenoxyd in richtigen Atomverhältnissen mehrere Monate lang in einem lose bedeckten Becherglase stehen liess. Gleiche Gemenge mit schwefels. Cinchonin und Brucin und schwefelsaurem Eisenoxyd, so wie von schwefels. Chinin, Cinchonin und Brucin mit

schwefels. Thonerde liessen die schwefels. Alkaloide für sich auskrystallisiren. *Ann. der Chem. und Pharm. XLII. p.* 111.)

Schwefeleisen wird neuerdings von Cazenave therapeutisch in Hautkrankheiten angewendet, und zwar als feinstes Pulver suspendirt in seinem 60fachen Gewichte *Syrupus saponariae. (Gaz. des hopit. T. 4 No.* 68.)

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

30. July 1842. №. 33.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Untersuchungen über Eiter, von Dr. Lehmann und Dr. Messerschmidt.

(Schluss.)

Diese Gallerte war völlig farblos, bildete beim Eintrocknen auf Papier einen ganz dünnen Schorf; sie löste sich selbst beim Kochen mit vielem Wasser nicht auf; Kalilauge von verschiedener Concentration liess sie in der Kälte völlig unverändert. Wurde aber die Gallerte bis beinahe zum Kochen mit verdünnter Kalilösung erhitzt, so färbte sich zunächst dieselbe lichtschwefelgelb, bei wiederholtem Erhitzen färbte sich auch die Flüssigkeit gelb und die Gallerte löste sich bis auf einen geringen schleimigen Rückstand, der sich als phosphorsaurer Kalk erwies, allmälig auf; hierbei war keine Ammoniakentwickelung wahrzunehmen. Nach dem Erkalten war die Lösung wieder farblos geworden. Diese Auflösung wurde durch Säuren nicht gefällt, mochten sie verdünnt oder concentrirt, in geringer oder grosser Menge zugesetzt werden; mit Salzsäure entwickelte sich aus dieser alkalischen Lösung keine Spur Schwefelwasserstoff; aus der mit Essigsäure übersättigten Flüssigkeit gaben Kaliumeisencyanür und neutrales essigsaures Bleioxyd nicht die geringste Reaction, durch Gerbsäure entstand ein geringer, durch basisch-essigsaures Bleioxyd ein bedeutender Niederschlag. Mit concentrirter Salzsäure übergossen, färbte sich die ursprüngliche Gallerte allmälig an der Luft violett. War die Gallerte mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen worden, so hinterliess sie beim Verbrennen eine nicht alkalische Asche, die fast nur aus phosphorsaurem Kalk bestand.

Fragen wir nun nach dem chemischen Werthe der eben untersuchten Substanz der Kernkörperchen, so sind der Gründe genug vorhanden, dieselbe nicht für den arteriellen coagulirten Faserstoff, etwa für °Fibrine, zu halten, dagegen spricht die Unlöslichkeit des fraglichen Körpers in kalter Kalilösung und in kalter und heisser Essigsäure, so wie endlich die Nichtfällbarkeit der essigsauren Lösung der kalihaltigen Flüssigkeit durch Kaliumeisencyanür. Dagegen besitzt dieser Körper aber das constanteste Zeichen aller Proteïnverbindungen und insbesondere des Faserstoffes, nämlich durch concentrirte Salzsäure an der Luft violett gefärbt zu werden. Am nächsten kommt dieser Körper seinen chemischen Eigenschaften nach der wesentlichen Substanz der *Tela cornea;* dass auch diese Substanz selbst wieder sehr mannigfaltige Modificationen zeigt, lehren die in Einzelheiten oft sehr verschiedenen Untersuchungen über Horngewebe von Hatchet, Vauquelin, Berzelius, Simon und Anderen.

Hier genüge es, nur darauf hinzuweisen, was schon Henle beobachtet, dass die Primitivzellen der Oberhaut, der Nägel und Haare von chemischen Agentien meist sehr leicht aufgelöst werden und sich ganz eiweissähnlich verhalten, während das ausgebildete Horngewebe, je entfernter es seiner Bildungsstätte liegt, die Eigenschaften einer Proteïnverbindung selbst bis auf die Reaction gegen Salzsäure abwirft.

Rücksichtlich der Kernkörperchen bleibt noch eine Frage zu beantworten übrig, nämlich die, ob die Annahme dieser Körperchen nicht etwa auf einer Täuschung beruhe, da es recht gut möglich sei, dass diese Körperchen erst in Folge der Einwirkung chemischer Agentien gebildet werden; es lässt sich nämlich recht gut denken, dass ganz kleine, gar nicht sichtbare Theilchen von dem angewandten Lösungsmittel nicht aufgelöst werden, und diese sich nach dem Schwinden der Zwischensubstanz zu kleinen Körnchen zusammengruppiren, die nun erst dem Auge durch das Mikroskop sichtbar werden. Diese Annahme scheint für den ersten Blick um so weniger verwerflich, da man sehr häufig in den Kernen der Eiterkörperchen die sogenannten Kernkörperchen keinesweges deutlich unterscheiden kann. Bei sorgfältiger wiederholter Beobachtung verschiedenen Eiters gelingt es aber sehr häufig, die Kernkörperchen selbst durch die Hülle hindurch in den Kernen zu erkennen; deutlicher sieht man sie stets nach Anwendung der Essigsäure in den reinen Kernen; beobachtet man alsdann einen einzelnen Kern bei Anwendung von Borax, Salpeter und Kali oder Ammoniak, so gelingt es oft, die allmälige Lösung des Kerns und das unveränderte Zurückbleiben des vorher schon deutlich erkannten Kernkörperchens zu beobachten. Die Möglichkeit einer solchen Täuschung wird aber auch durch das chemische Verhalten der Substanz der Kernkörperchen aufgehoben. Die nach Anwendung der an-

geführten Lösungsmittel zurückbleibenden Kernkörperchen werden durch das Lösungsmittel selbst zunächst an ihren Rändern etwas aufgelockert, man erkennt oft noch zwischen den einzelnen dunkeln Punkten, wenn sie sich zusammengruppirt haben, eine durchscheinende Gallerte; sie gruppiren sich in grösseren Mengen zusammen, werden noch mehr aufgelockert und bilden schon kleine, unter dem Mikroskope wahrnehmbare Häute, in welchen noch eine Menge Punkte erkannt werden können; endlich werden sie so aufgelockert, dass sie die oben beschriebene, ganz gleichartige durchsichtige Gallerte bilden.

An Fett, welches ausser Elain, Margarin und fettsaurem Alkali auch Cholestearin enthält, fanden die Verfasser im gesunden Eiter 3,73 bis 4,87 p. C.

Rücksichtlich des von GUETERBOCK aufgefundenen Pyins erlauben sie sich zur Zeit noch kein bestimmtes Urtheil. Sie liessen aus dem Eiter eines Congestionsabscesses die Eiterkörperchen sich absetzen, filtrirten die Flüssigkeit davon ab und machten sie durch Kochen gerinnen; in der vom coagulirten Eiweiss abfiltrirten Flüssigkeit, die nur höchst schwach alkalisch reagirte, bewirkte Essigsäure so wie Alaun einen im Ueberschusse unlöslichen Niederschlag, Kaliumeisencyanür aber keinen; diesen Reactionen nach hätte man wirklich Pyin vor sich gehabt; allein Kaliumeisencyanür giebt den die Proteïnverbindungen charakterisirenden Niederschlag eigentlich nur aus sauren Auflösungen. Ein andres Mal wurde im Eiter aus einem alten Abscesse, der erst mit Salmiak behandelt, dann aber mit Ammoniak und dem zur Ausscheidung der Kernkörperchen angewandten schwefelsauren Kali behandelt worden war, aus der ammoniakalischen Lösung eine Substanz erhalten, welche durch Essigsäure nicht gefällt wurde und aus der sauren Lösung nicht durch Blutlaugensalz; dagegen wurde der Körper durch Mineralsäuren, Gerbsäure und Alaun präcipitirt. Es ist keine Hypothese, wenn man glaubt, dass sich aus Eiweiss durch verschiedene Agentien noch eine Menge unbekannter Modificationen des Proteïns darstellen lassen, an denen wir bald die eine, bald die andere Reaction der Proteïnverbindungen vermissen. Eine dem Pyin analoge Substanz erhielt L. unter andern einmal, als er Eiweiss mit verdünnter Kalilauge und Milchzucker versetzt hatte; die alkalische Flüssigkeit gerann anfangs nicht beim Kochen, erhielt aber diese Eigenschaft durch Sättigen des Alkalis; es bildete sich später ein Niederschlag, der sich in Alkalisalzen auflöste; diese salzreiche Lösung wurde durch Kochen coagulirt; in der Flüssigkeit blieb ein Körper, der nicht durch Kaliumeisencyanür, wohl aber durch Essigsäure gefällt wurde, so wie durch Mineralsäuren, Gerbsäure und Alaun.

Es ist schon oben angeführt worden, dass die Verf. frischen Eiter nie von saurer Reaction gefunden haben, er müsste denn von Schleimflächen ab-

gesondert worden sein, deren Secret eine saure Reaction besitzt, diess gilt z. B. von dem Trippereiter, der zuweilen sauer gefunden wird.

Wood giebt an, dass durch Zusatz von Salmiak das Coaguliren des Eiterserums verhindert werde; Huenefeld hat diess an Empyemeiter nicht bestätigt gefunden; auch den Verf. ist das Wood'sche Experiment nie gelungen. Die Verf. haben gefunden, dass Eiweiss, mit so viel fixem Alkali versetzt, dass es in der Hitze nicht mehr gerinnt, diese seine Coagulirbarkeit durch Zusatz von Kochsalz, Salmiak, Salpeter u. s. w. gerade wieder erlangt und dann sich gerade recht vollständig in grossen Klumpen ausscheidet. Merkwürdig ist, dass derselbe Fall Statt findet, wenn man Eiweiss mit so viel Milchsäure oder Essigsäure versetzt, dass es in der Hitze nicht mehr gerinnt; Kochsalz und Salmiak machen es dann trotz der freien Säure sehr leicht gerinnen. Eiweiss, welches verdünnte Lösungen beim Kochen nur opalesciren macht, wird auf Zusatz von Salzen zur Lösung durch Kochen in kleinen Klümpchen ausgeschieden; wie die Blutkörperchen, so setzen sich auch die Kernkörperchen des Eiters aus albuminösen Flüssigkeiten besser ab, wenn dieselben mit schwefelsaurem Kali oder einem andern Alkalisalze versetzt werden. *(J. f. pr. Ch. XXVI. p. 155—176.)*

Ueber *Radix Pereirae* (*Páo Pereira*).

Aus einer der goldnen Hochzeit des Dr. E. W. Martius geweihten Gratulationsschrift der Herren v. Flotow, Goeppert und Nees v. Esenbeck in Breslau entnehmen wir Folgendes;

Goeppert erzählt zuvörderst, dass eine Partie der Rinde an Professor Fischer in Breslau von *Rio Janeiro* aus gelangt sei; bemerkt, dass der Baum in feuchten schattigen Wäldern wachsen müsse, weil die Rinde sehr von Kryptogamen bedeckt sei, und beschreibt dann die Rinde folgendergestalt:

Die Dicke der Rinde wird, wie gewöhnlich, von dem Alter der Stämme, von welchen sie kommt, bedingt. Bei einem $1\frac{1}{2}$ Zoll dicken Aestchen, dem einzigen, welches zur Untersuchung vorliegt, ist sie nur eine halbe Linie dick, während sie in 2—3 Zoll breiten, 1—2 Fuss langen Stücken einen Durchmesser von $2\frac{1}{2}$—3 Linien besitzt. Bei jenem wird sie überall durch Längsfurchen in unregelmässige Blättchen getheilt, die bei den ältern, in denen sich noch schiefe Querrisse einfinden, sich unregelmässig lösen, sehr brüchig sind und sich leicht trennen lassen. Auf der Oberfläche erscheinen diese hellbraun gefärbten Blättchen überall noch mit der grau-grünen Epidermis oder Oberhaut bedeckt, die von einer kleinen Schicht ziemlich dickwan-

diger Zellen gebildet wird. Die Blättchen oder Schuppen bestehen vorzugsweise aus der Korkschicht, aus diametral gelagerten, mit bräunlichen Körnern erfüllten Parenchymzellen, die absatzweise durch Reihen von gelblichen, sehr dickwandigen und engräumigen Zellen in schon mit blossen Augen erkennbare Blättchen getheilt werden. Sie scheinen keine regelmässigen concentrischen Kreise zu bilden. Wenn der Stamm bei weiterem Wachsthume sich ausdehnt, reisst die Korksubstanz offenbar an diesen dickwandigen Zellen zuerst ein, wodurch eben die Oberfläche der Rinde in unregelmässige Blättchen oder Schuppen vertheilt wird. Die Gränze zwischen der Parenchymschicht und der Korkschicht ist nicht genau zu unterscheiden, und beginnt wohl da, wo die zahllosen Markstrahlen, welche die Bastschicht durchsetzen, sich noch in dem Zellgewebe endigen. Man kann diess im Querschnitte selbst noch mit blossem Auge unterscheiden. Den grösseren Theil der Rinde macht der Bast aus, welcher eben so gleichmässig wie jene Schichten braungelb gefärbt und sehr zäh ist, so dass sich die einzelnen Blättchen desselben in fusslange Stücke trennen lassen. Mit unbewaffnetem Auge betrachtet, erscheint er nicht netzförmig; bei schwacher Vergrösserung tritt diess aber deutlicher hervor, indem die zahlreichen aber sehr kleinen Markstrahlen, welche ihn überall durchsetzen, diess bewirken. Man kann ihn leicht in einzelne Blättchen lösen, deren bei den grösseren Rindenstücken auf 1—1½ Linien Durchmesser oft 35—30 kommen. Die dickwandigen und engräumigen Bastzellen stehen in 6—8 Querreihen und werden durch eben so viele Reihen von Parenchymzellen von einander gesondert, durch welche vertical zahlreiche kleine Markstrahlen noch bis in die übrige zellige Hülle der Rinde gehen.

Die Bastschicht schmeckt am bittersten, die Kork- und Parenchymschicht, oder der Theil Rinde, welchen die Pharmakologen gewöhnlich mit dem Namen der Borke bezeichnen, ist fast geschmacklos.

Die früher von Blanc und Correa, und später von Goos mit der Rinde angestellten Analysen sind im Centralblatte 1839 p. 610 ff. mitgetheilt.

Herr Professor Fischer, der im Jahre 1839 die Rinde erhielt, hatte sie ebenfalls bald (im August desselben Jahres) analysirt, aber die Resultate derselben nicht bekannt gemacht. Sie stimmen fast gänzlich mit den erwähnten überein. Durch Digeriren mit Wasser wurde eine klare gelbe Flüssigkeit erhalten, aus der durch Ammoniak ein weisslich-gelber Niederschlag entsteht, der beim Trocknen dunkler und grünlich-braungelb wird. Weingeist löst davon einen Theil auf, unter Ausscheidung eines anderen braunen Theiles, welchen Salzsäure vollständig auflöst. Diese grünlich-gelbe Auflösung lässt beim Verdampfen, ohne zu krystallisiren, eine glänzende wie Harz aus-

sehende Masse zurück, welche wieder in Wasser mit dunkler grünlicher Farbe sich auflöst, aus welcher Ammoniak einen bräunlich-gelben flockigen Niederschlag bildet. Die weingeistige gelbe Auflösung, mit Kohle digerirt, wird nicht entfärbt. Sowohl diese salzsaure Auflösung, als die Flüssigkeit, welche nach dem Niederschlagen aus dem Ammoniak erhalten worden ist, bildet mit Gerbesäure einen grünlich-weissen Niederschlag, aus welchem Salzsäure wieder die Basis oder das Alkaloid auflöst, unter Ausscheidung der Gerbesäure. Doch konnte Fischer weder die Basis, noch die damit gebildeten, von ihm ebenfalls als sehr bitter erkannten Salze zum Krystallisiren bringen. Auch fand er ferner, dass jene durch Ammoniak gefällte wässerige Lösung immer noch einen Bitterstoff enthielt, der aber nicht basischer Natur war. Das Alkaloid besitzt ganz die schon von Goos erwähnten Eigenschaften, und schmeckt allmälig immer bitterer, ohne damit etwas Nauseoses zu verbinden.

Ueber die Abstammung der Rinde bemerkt Nees v. Esenbeck Folgendes:

Unter dem Namen *Pereira do campo* kennt man in Brasilien das *Aspidosperma tomentosum* Mart. et Zucc. *Nov. Gen. I.* 58. *t.* 34, und wahrscheinlich führen noch andere Arten dieser Apocyneen-Gattung in Brasilien denselben Namen.

Ein Zweig, ohne Blüthen, welcher sich bei den an Herrn Professor Fischer gesendeten Rinden des *Páo Pereira* befand, zeigt eine so grosse habituelle Verschiedenheit von den bekannten Aspidosperma-Arten, dass die Mutterpflanze dieser Rinde nicht wohl zu derselben Gattung gehören kann, obwohl es ausgemacht scheint, dass auch sie den Apocyneen angehöre. Man möchte sie aber lieber der zweiten Unterordnung (nach *Endlicher's Genera*), nämlich den *Ophioxyleae*, als der dritten, den *Euapocineae*, zu welchen *Aspidosperma* gehört, beizählen. Der Ast ist schwank, wiederholt gablig getheilt, doch mit wechselnden, keineswegs centrifugal sich entwickelnden Aesten, welche sich sämmtlich, so wie die eilanzettförmigen Blätter, in einer Ebne ausbreiten. Die Rinde des Zweiges ist glatt, etwas ritzig, von aschgrauer Farbe. Die Blätter stehen abwechselnd, sind kurz gestielt, etwa 2 Zoll lang, eiförmig-länglich und eilanzettförmig nach dem Ende verschmälert, doch nicht scharf zugespitzt, ganzrandig, unbehaart, dünn pergamentartig, hellgrün, und das Blattgerüst zeigt schwache, aus der Mittelrippe parallel auslaufende, fast einfache Seitenäste. Die Knospen sind klein, oft sehr undeutlich.

Im Wuchse zeigt also dieser Baum eine gewisse Aehnlichkeit mit *Vallesia dichotoma* Ruiz et Pav. *Fl. Peruv. II. t.* 151., und noch mehr mit *Vallesia chiococcoides* Humb. et Kunth *Nov. Gen. III. t.* 241., welche

die Verfasser für identisch mit der *Vallesia dichotoma* zu halten geneigt sind.

Mehreres über diesen Punkt muss die Zeit lehren*.

In der Sprache des Volks hat dieser Baum auch noch den Namen *Páo pente*. Die Eingebornen nennen ihn *Pingnaciba*.

In einem spätern Stücke der *Revista medica Fluminense* (*Julio* 1838) erklärt ANTONIO MONIZ de SOUSA, welcher den Gebrauch dieser Rinde zuerst in Aufnahme gebracht hat, in der Ankündigung der Pereirine, oder des abgesondert dargestellten wirksamen Princips der *Páo Pereira:* „als er sie zuerst, im Laufe des Jahres 1831, in dem Districte *Rio Bonito* gekauft habe, habe ihm Niemand den Namen, welchen sie daselbst führe, angeben können, weshalb er ihr den Namen Pereira, den sie in den nördlichen Gegenden, wo sie für ein wirksames Fiebermittel gilt, führt, gegeben und sie auch unter demselben der medicinischen Gesellschaft der Hauptstadt vorgelegt habe. Nachdem er aber Proben der Rinde verbreitet, und ihren medicinischen Gebrauch angezeigt habe, habe er endlich erfahren, dass sie auch in dieser Provinz, obwohl nicht als Antifebrile, schon unter verschiedenen Namen nach Verschiedenheit der Localitäten bekannt sei, als: *Ubá-assú, Camará de bilro, Camará do mato und Páo forquilha,* der gewöhnlichste aber sei *Ubá-assú.*" — Hier scheint indess sehr Verschiedenartiges unter einander gemengt zu sein, wie schon die Bedeutung der Namen ergiebt; der Name *Páo forquilha* allein ist charakteristisch.

Von den auf der Rinde gefundenen Lebermoosen führt N. v. E. vier als neu an (nämlich *Frullania libera, Phragmicoma Fischerianum, Lejeunia Neumanniana* und *Lejeunia adpressa*, sämmtlich N. ab E.) und giebt ihre Diagnosen.

Unter den Flechten hebt dann v. FLOTOW nur eine neue hervor, *Thelotrema demissum* v. FL., die er ausführlich beschreibt.

Ueberchlorsäure-Aether, von HARE und BOYLE.

Es wurde eine concentrirte Auflösung von überchlorsaurem Baryt und ätherschwefelsaurem Baryt in äquivalenten Mengen der Destillation unterworfen. So lange die Salze aufgelöst blieben, erfolgte keine Reaction, sobald

* Nach einer Notiz von Herrn L. V. DE-SIMONI in der *Revista medica Fluminense* vom Jahre 1837 (Vol. III. p. 341) soll RIEDEL diesen Baum für eine noch unbeschriebene Species der Gattung *Cerbera* erklärt haben.

sie aber durch Abdestilliren des Wassers fest wurden, so trat eine gegenseitige Zersetzung ein und eine süsse ätherische Flüssigkeit destillirte in den Recipienten über. Diese Flüssigkeit ist das überchlorsaure Aethyloxyd. Da diese Substanz äusserst leicht explodirt, so ist es nöthig, die Operation blos mit geringen Mengen vorzunehmen. Die Salze müssen in einem Mörser innig mit einander gemengt und in eine kleine Retorte gebracht werden, welche mit einem Eis enthaltenden Kühlapparate und einem gleichfalls kühl gehaltenen Recipienten in Verbindung steht. Die Retorte muss in einem Oelbade erhitzt werden, worin ein Thermometer aufgehängt ist. Ein hölzerner Schirm, welcher dicke Glasfenster in solchen Zwischenräumen enthält, dass sich die verschiedenen Theile des Apparates völlig übersehen lassen, muss davor gestellt, es müssen Schnuren um den Schirm geschlungen und an eine auf einem Zapfen sich drehende Querstange befestigt werden, worauf eine Argand'sche Lampe befestigt ist, durch welche das Oelbad erhitzt wird, so dass man die Flamme der Lampe von dem Apparate entfernen oder unter ihn bringen kann, je nach dem Thermometerstande, ohne die Person des Operirenden der Gefahr auszusetzen. Wenn die Hitze 100° erreicht hat, unter welcher Temperatur die angewandten Salze nicht auf einander reagiren, muss man sie sehr allmälig steigern und die Destillation bei 171° beendigen. Unter diesen Umständen ist nur wenig Gefahr von der Retorte zu besorgen. Der in dem Recipienten befindliche Aether aber muss mit der grössten Behutsamkeit behandelt werden, da er explodirte, wenn man ihn vermittels einer Pipette von der darüber befindlichen Wasserschicht befreien wollte. Es muss dieses Wasser durch vorsichtigen Gebrauch von Streifen Löschpapier entfernt werden, welche an den Enden angefeuchtet sind und in die als Recipienten dienende Röhre hineingebracht werden.

Um die mit der Handhabung des Aethers in seinem reinen Zustande verbundene Gefahr zu vermeiden, muss man ihn in starken Alkohol leiten, da er in Alkohol aufgelöst nicht explodirt. Wird der Versuch mit 70 Gran schwefelsaurem Baryt angestellt, so sind 1 — 2 Drachmen absoluter Alkohol dazu hinreichend. Durch Zusetzen eines gleichen Volumens Wasser kann man nachher den Aether in geringen Mengen, um ihn zu untersuchen, aus der Auflösung abscheiden. Man erleidet aber in diesem Falle einen Verlust an Aether durch den zersetzenden Einfluss des angewandten Wassers.

Das auf diese Weise erhaltene überchlorsaure Aethyloxyd ist eine durchsichtige farblose Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen, obwohl angenehmen Geruch und einen sehr süssen Geschmack besitzt, der später einen beissenden Eindruck auf der Zunge zurücklässt, ähnlich dem des Zimmtöles. Es ist schwerer als Wasser. Es explodirt beim Erhitzen, bei Reibung oder Erschütterung und zuweilen, ohne dass sich eine Ursache dafür anführen

lässt. Beim Explodiren des kleinsten Tropfens zerbricht eine offene Porcellanschale in Stücke und bei einer grössern Menge zerfällt sie in Pulver. Wegen der Kraft, mit der die kleinen Stücke eines Gefässes, worin es explodirt, herumgeschleudert werden, muss der Operirende Handschuhe tragen und vor dem Gesicht eine Maske haben, die an den für die Augen bestimmten Oeffnungen mit dicken Glasplatten versehen ist, und bei diesen Manipulationen einen beweglichen hölzernen Schirm gebrauchen.

So wie die anderen Aetherarten ist das überchlorsaure Aethyloxyd in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol, und seine Auflösung in dem letztern verbrennt bei hinreichender Verdünnung, ohne zu explodiren. Es kann einige Zeit aufbewahrt werden, ohne sich zu verändern, selbst wenn es mit Wasser in Berührung ist. Aber das Zusetzen dieser Flüssigkeit, wenn sie angewandt wird, um es aus seiner weingeistigen Auflösung zu fällen, bewirkt eine theilweise Zersetzung desselben. Kali, in Alkohol aufgelöst und zu der weingeistigen Auflösung zugesetzt, erzeugt sogleich einen reichlichen Niederschlag von überchlorsaurem Kali, und wenn es in hinreichender Menge zugesetzt wird, so zersetzt es den Aether völlig. *(J. f. pr. Chem. XXVI. p.* 129 — 132 *aus Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag.* 1841 *Nov.)*.

Wirkung des Bleihyperoxyds auf Salicin, von Stenhouse.

Wenn eine Auflösung von Salicin mit einer Menge von Bleioxyd gekocht wurde, so nahm das Bleihyperoxyd allmälig eine hellbraune Farbe an. Das Ganze wurde alsdann auf ein Filter gebracht und die durchlaufende klare Flüssigkeit hatte einen bittern und zugleich auch einen süsslichen Geschmack, welcher an den des Salicins und der löslichen Bleisalze erinnerte. Ein Theil der Flüssigkeit wurde in eine Retorte gebracht und ein wenig Schwefelsäure zugesetzt. Diese bewirkte einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, und es erschien die rothfarbige Substanz, das Rutilin, welches sich bei der Wirkung der Schwefelsäure auf Salicin immer bildet. Bei Anwendung einer gelinden Wärme war die in den Recipienten übergehende Flüssigkeit stark sauer, und beim Erhitzen mit einigen Tropfen von salpetersaurem Silberoxyd wurde das Silberoxyd reducirt, woraus sich die Anwesenheit von Ameisensäure ergab. Nachdem der andere Theil der Flüssigkeit einige Zeit gestanden hatte, wurde er trübe und setzte eine geringe Menge eines flockigen Niederschlages ab. Nach Zuzetzen einiger Tropfen Ammoniak fiel jedoch ein sehr voluminöser Niederschlag nieder, welcher

in Essigsäure und Kalilösung löslich war. Er bestand aus der von PIRIA entdeckten und analysirten Verbindung von Blei und Salicin. Nachdem sie mit einem Strome von Schwefelwasserstoff so lange behandelt worden war, bis alles Blei niederfiel, und nachdem das auf diese Weise in Freiheit gesetzte Salicin durch zwei oder drei Krystallisationen gereinigt worden war, fand sich, dass das Salicin keine Veränderung erlitten hatte.

Salicon. Wenn Salicin mit der Hälfte seines Gewichtes von gebranntem Kalk innig gemengt und der trocknen Destillation unterworfen wird, so geht ein schweres röthliches Oel und etwas Wasser in den Recipienten über, während kohlensaurer Kalk, mit Kohle gemengt, in der Retorte zurückbleibt. Das Oel hat einen sehr stechenden Geschmack und einen empyreumatischen Geruch, der einige Aehnlichkeit mit dem des Kreosots hat. Es wurde farblos gemacht durch eine oder zwei Rectificationen, welche ihm grösstentheils seinen empyreumatischen Geruch entzogen. Alkalien hatten in der Kälte keine Wirkung darauf, aber bei Anwendung von Wärme verwandelte sich das Oel in eine dunkle harzige Masse. Salpetersäure griff es heftig an, selbst in der Kälte, unter Entwickelung von Stickstoffoxyd. Durch Schwefelsäure wurde es in der Kälte geröthet, nahm bei Anwendung von Wärme eine schwarze Farbe an und gab schweflige Säure aus. Jod wurde sehr leicht dadurch aufgelöst, aber ohne Explosion, selbst bei Anwendung von Wärme. Beim Rectificiren wurden die ersten und letzten Portionen des Oeles bei Seite gesetzt. Die mittlere Portion hatte ein spec. Gew. von 1,0212. Es begann bei 260° F. zu sieden, aber der Siedepunkt stieg allmälig bis 272° F. Einige Tage über geschmolzenem Chlorcalcium gelassen, wurde es wasserfrei. Bei der Analyse erhielt man:

C	75,59	76,12	75,45
H	7,72	7,41	7,77
O	16,69	16,47	16,78
	100,00	100,00	100,00.

Es ist merkwürdig, dass diese Zusammensetzung identisch ist mit der, welche Dr. ETTLING für Kreosot fand. *(J. f. pr. Ch. XXVI. p.* 138 *bis* 140 *aus Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag.* 1841 *July).*

Ueber die Veränderungen des Zuckers durch Einwirkung von Hitze und Wasser, von SOUBEIRAN.

Bekanntlich wird Rohrzucker durch längere Erhitzung mit Wasser zum Theil unkrystallisirbar. Ueber den dabei Statt findenden Vorgang ist man

jedoch noch sehr unsicher. Berzelius und Liebig nehmen wie es scheint nur eine Art unkrystallisirbaren Zuckers an, in die der Rohrzucker gleich übergeht. Nach Pelouze bildet sich dabei auch Traubenzucker. Bouchardat meint, erst bilde sich unkrystallisirbarer Zucker und weiterhin eine neue Zuckerart. Biot fand, dass der Rohrzucker, schon wenn man ihn in conc. Lösung so lange kocht, dass er beim Erkalten erstarrt, sein Rotationsvermögen ändere und dem Stärkezucker ähnlich werde. — An diesem Mangel an Klarheit ist vielleicht zum Theil die wenig bestimmte Unterscheidung der Zuckerarten Schuld.

Der Rohrzucker allein ist vollkommen sicher begrenzt. Unter Traubenzucker (*Glucose*, Dumas) fasst man bekanntlich Honig-, Frucht-, Stärke-, Harnruhrzucker u. s. w. zusammen. Doch ist ihre Identität noch keineswegs erwiesen. Bouchardat fand, dass der Traubenzucker der Einwirkung verdünnter Säuren länger widerstehe, als der Stärkezucker; Guérin-Varry fand im Stärkezucker mehr Wasser, als im Traubenzucker; Biot fand das Rotationsvermögen eines durch Diastase bereiteten Stärkezuckers grösser, als das des gewöhnlichen Stärkezuckers und Harnruhrzuckers, und noch grösser an einem Zucker, den Jaquelin durch Einwirkung von $\frac{1}{3000}$ Oxalsäure auf Stärkemehl unter hohem Drucke dargestellt hatte; endlich halten es Biot und Persoz nicht für unwahrscheinlich, dass die Schwefels. aus der Stärke verschiedene Zuckerarten erzeugt, je nach der verschiedenen Zeit ihrer Einwirkung.

Die dritte Zuckerspecies endlich, der Syrupszucker (*Chulariose*) ist bekanntlich nicht krystallisirbar, und dreht die Polarisationsebene nach Links. Man hat als besondere Arten unterschieden: den unkrystallisirbaren Zucker des Honigs, den durch verdünnte Säuren entstehenden (nach Bouchardat sogar zwei Arten), den unkrystallisirb. Zucker der Fruchtsäfte (wohl dem vorigen gleich, nach Liebig eine Verbindung von Säure und Zucker) endlich den unkrystallisirbaren Zucker der Melassen. Es ist keine Frage, dass alle diese Arten nur Gemenge sind. — Der Ansicht Liebig's, dass gewisse Arten des unkrystallisirbaren Zuckers, durch Säuren entstanden, nur der Zuckerschwefelsäure analoge Verbindungen seien, hält Soub. entgegen, dass die erforderliche Säuremenge viel zu klein sei, dass das ganz entgegengesetzte Rotationsvermögen dann unerklärt bleibe; endlich, dass man solchen Zucker auch ganz säurefrei erhalten könne. Soub. kochte Rohrzucker mit verdünnter Schwefels., sättigte die Säure durch kohlens. Kalk, löste den Syrup in Alkohol, filtrirte und verdampfte im Wasserbade. Der erhaltene Syrup enthielt weder Kalk noch Schwefels., krystallisirte aber nicht und drehte die Polarisationsebne nach Links. Bewahrt man diesen Syrup in sehr conc. Gestalt an einem kühlen Orte auf, so bleibt er oft Monate lang un-

verändert; endlich aber bilden sich Körner darin, die sich blumenkohlartig anhäufen und die, wie BIOT gezeigt hat, Traubenzucker mii dem Rotationsvermögen nach Rechts sind. Ehe die Körner erscheinen, hat der Syrup ganz sein früheres Rotationsvermögen und auch die flüssig bleibenden Theile behalten es bei, bis sie fest werden. Jener Syrup ist übrigens gleich leicht veränderlich durch Säuren und durch Alkalien. Die Angabe BOUCHARDAT'S, dass der durch Säuren aus Rohrzucker erhaltene Syrup selbst nach sehr langer Zeit keine Spuren von Krystallisation zeige, fand der Verf. nicht bestätigt; vielleicht liegt die Ursache nur darin, dass BOUCHARDAT Aetzkalk zur Sättigung anwandte. Nach BOUCHANDAT geht dieser Syrup aber durch verlängerten Einfluss der verdünnten Säuren in Traubenzucker über. SOUB. meint natürlich, dass diess auch ohne Säure geschehen sein würde. In der That konnte er die Bildung von Traubenzucker nicht beobachten, wenn er unkrystallisirbaren Syrup in einem Gefässe, woraus nichts verdampfen konnte, mit Säuren lange Zeit erhitzte.

Versuche über die Veränderung des Rohrzuckers. Zu diesen Versuchen bediente man sich eines, aus reinem Rohrzucker und destillirtem W. bereiteten Syrups, den man in einen Kolben brachte, welcher dergestalt mit einem Condensationsapparate verbunden war, dass das verdunstete Wasser immer wieder zurückfliessen, der Syrup also seinen Concentrationsgrad während der ganzen Versuchsdauer beibehalten musste. Man bestimmte zuerst das Ratotionsvermögen des ursprünglichen Syrups und nahm dann von Zeit zu Zeit Proben, an denen man (wo nöthig, nach vorgängiger Entfärbung durch Thierkohle) das Rotationsvermögen ebenfalls bestimmte. Die Angaben beziehen sich durchgängig auf den mittleren gelben Strahl und 100 Millim. Flüssigkeitsdicke. + bedeutet rechts, — bedeutet links.

Versuche im Wasserbade: 1) Ursprünglicher Syrup + 68°; nach 18 St. + 54°; nach 48 St. + 20°; nach 90 St. — 7°; nach 114 St. — 16°; nach 138 St. — 6°; zuletzt war der Syrup schwarz, sauer, und enthielt einen schwarzen Niederschlag. 2) Urspr. Syrup + 68°; nach 108 St. — 2°; nach 192 St. — 8°.

Versuch im Kochsalzbade: Urspr. Syrup. + 68°; nach 20 St. + 15°, noch neutral; nach 40 St. — 8°, leicht sauer; nach 60 St. — 0°, stark sauer.

Versuche im Chlorzinkbade bei 110°. 1) Urspr. Syrup + 71°, nach 18 St. — 8°; nach 30 St. — 15°; nach 48 St. — 0°. 2) Ursprüngl. Syrup + 71°; nach 30 St. — 10°. 3) Urspr. Syrup + 71°; nach 24 St. + 10°; nach 49 St. — 0°. 4) Urspr. Syrup. + 71°; nach 44 St. — 0°. In allen diesen Versuchen färbten sich die Syrupe stark und wurden deutlich sauer.

Die Färbung und Säurebildung im weitern Fortschreiten der Zersetzung zeigt, dass der Vorgang nicht so einfach ist, als der Gang der blossen Rotationsbeobachtungen zeigt. Um die Säure zu bestimmen, verdünnte man einen Theil des sauren Syrups mit Wasser und destillirte; das saure Destillat wurde durch weitere Destillationen concentrirt, und dann mit Quecksilberoxyd versetzt. Man erhielt einerseits reducirtes Quecksilber, andererseits deutliche Krystalle von essigs. Quecksilberoxyd. Es hatten sich also Ameisens. und Essigs. gebildet. Die Bildung dieser Säuren (auch von Pelouze bei Entstehung des Traubenzuckers aus dem Rohrzucker beobachtet) ist indess nur secundär, da die Rotation sich schon vor dem Eintreten der sauren Reaction ändert; sie hängt vielleicht von der Einwirkung der Luft ab. Um diess zu ermitteln, stellte man mehrere Versuchsreihen an, in denen man die Apparate entweder mit kohlens. Gase füllte, oder durch eine Oelschicht den Luftzutritt zu dem Syrupe abhielt.

Versuche im Kochsalzbade mit einem durch Kohlensäure erfüllten Apparate: 1) Urspr. Syrup + 68°; nach 72 St. — 10°. 2) Ursprüngl. Syrup + 68°; nach 60 St. — 2°. 3) Urspr. Syr. + 68°; nach 72 St. — 2°; nach 96 St. — 15°; nach 128 St. — 5°; nach 160 St. — 0°, nach 184 St. — 8,6°. In allen Versuchen wurde der Syrup braun und bildete einen braunen Absatz.

Versuche im Kochsalzbade; der Syrup mit einer Oelschicht bedeckt: 1) Urspr. Syrup + 71°; nach 18 St. + 21°; nach 24 St. — 11,4°; nach 37 St. — 8,58°. 2) Urspr. Syrup + 71°; nach 18 St. + 21°; nach 24 St. — 11°; nach 36 St. — 8,5°; nach 49 St. — 2°; nach 66 St. — 0°. 3) Urspr. Syrup + 71°; nach 24 St. — 11°; nach 25 St. — 22°; nach 28 St. — 15°; nach 36 St. — 11°; nach 48 St. — 5,5°; nach 60 St. — 1°; nach 72 St. + 2°. 4) Urspr. Syrup + 71°; nach 2 St. + 68°; nach 4 St. + 58°; nach 8 St. + 32°; nach 18 St. + 20°; nach 20 St. + 0°; nach 25 St. — 11°; nach 27 St. — 24°; nach 28 St. — 16°; nach 34 St. — 12,5°; nach 50 St. — 5°; nach 64 St. — 0°; nach 72 St. + 3°, nach 76 St. + 5°. Der Syrup färbte sich bis zum Uebergange der Rotation aus + nach — nur wenig, von da an stärker; erst bei 12,5 war er ganz dunkel, aber doch völlig klar in W. löslich; bei — 5° löste er sich nicht mehr klar auf und bei — 0° sonderte er einen braunen Absatz aus, der sich rasch vermehrte; aber selbst dann schmeckte der von dem Niederschlage befreite Syrup noch sehr süss.

Der sehr regelmässige Verlauf in diesen letztern Versuchen ist deutlich. Wenn die Rotation nach Links ihr Maximum von circa — 25° erreicht hat, kehrt sie wieder um, wird allmälig Null und verändert sich sogar, unter Abscheidung eines Niederschlags, wieder in +. Alle diese Veränderungen

geschehen um so schneller, je concentrirter der Syrup und je höher die Temperatur. Eine nochmalige Veränderung des zuerst entstandenen unkrystallisirbaren Zuckers in eine andere Zuckerart ist also nicht zu verkennen.

Versuch mit Honigzucker. Reiner, körniger, sehr weisser Honigzucker wurde bei gelinder Wärme in der Hälfte seines Gewichts destillirten W. aufgelöst und der Syrup im Kochsalzbade unter einer Oelschicht erhitzt: Ursprüngl. Syrup + 47°; nach 40 St. + 46,5°; nach 80 St. + 47°.

Versuch mit Traubenzucker, durch Schwefelsäure aus Rohrzucker erzeugt; wie vorhin angestellt: Ursprüngl. Syrup + 22°; nach 50 St. + 22°. Der Traubenzucker ist also durch den Einfluss der Wärme und des Wassers kaum veränderlich.

Unkrystallisirbarer Syrup, durch verd. Schwefelsäure aus Rohrzucker bereitet und durch Behandlung mit kohlens. Kalk und Alkohol gereinigt, wurde ganz wie oben geprüft: Urspr. Syrup — 20°; nach 24 St. — 16°; nach 80 St. — 8°; nach 120 St. — 3°; nach 168 St. + 2,5°; der Syrup färbte sich dabei immer dunkler und bildete zuletzt einen häutigen Bodensatz.

Es ist bekannt, dass durch Alkalien der Rohrzucker beständiger wird. In der That fand auch der Verf., dass der mit Kreide gemengte Syrup sich weit langsamer verändere.

Versuche mit alkalihaltigem Syrup: 1) Im Wasserbade unter einer Oelschicht; Kreidezusatz: Urspr. Syrup + 71°; nach 30 St. + 60°; nach 108 St. + 26°. 2) Im Kochsalzbade, unbedeckt; Kreidezusatz: Ursprüngl. Syrup + 71°; nach 20 St. + 54°; nach 110 St. dunkle Färbung und saure Reaction. 3) Im Chlorcalciumbade bei 110° unbedeckt; Kreidezusatz: Urspr. Syrup + 71°; nach 24 St. + 57°; nach 48 St. + 29°; nach 96 St. dunkle Färbung und saure Reaction. 4) Im Chlorcalciumbade, unbedeckt; Zusatz von $\frac{1}{20}$ flüss. Kalksaccharat: Urspr. Syrup + 62°; nach 24 St. + 53°; nach 72 St. schwarz. 5) Im Chlorcalciumbade, Zusatz von $\frac{1}{50}$ kryst. kohlens. Natron: Urspr. Syrup + 70°; nach 24 St. + 52°; nach 72 St. dunkle Färbung und saure Reaction. 6) Mit Kalk gesättigter Syrup, unbedeckt, im Chlorcalciumbade: Ursprüngl. Lösung + 20°; nach 24 St. + 20°, nach 48 St. + 19°. 7) In demselben Kochsalzbade liess man einen Kolben A mit reinem Zuckersyrup und einen Kolben B, der einen Zusatz von flüss. Kalksaccharat enthielt, stehen:

	A.	B.
Ursprüngl. Rotation	+ 71°	+ 68°
nach 48 St.	— 7,4°	+ 64,6°
nach 98 St.	— 1,5°	+ 44°

Die Kraft des Kalks, die Veränderung des Zuckers aufzuhalten, ist hieraus

klar; vollkommen wird die Zersetzung nur dann verhindert, wenn man den Zucker ganz mit Kalk sättigt. Ist bei kalkhaltigen Syrupen einmal nach langer Erhitzung unkrystallisirbarer Zucker entstanden, so geht dann die Zersetzung sehr schnell weiter. BOUCHARDAT hat bekanntlich in einem mit Kalk gesättigten Rohrzuckersyrup, der 8 Monate lang bei 60° unter Luftausschluss gestanden hatte, noch krystallisirb. Rohrzucker gefunden.

Tabelle

über das Verhalten der Lösungen von festem Honigzucker, in demselben Bade, mit Oel bedeckt; ohne und mit Zusatz von Säuren und Alkalien.

Lösungen.	Urspr. Syrup.	Nach 40 St.	Nach 80 St.
2 Zucker, 1 Wasser.	weiss + 47°	leicht gelb + 47°	gelb + 46,5°
2 Zucker 1 Wasser (ohne Oel)	- + 47°	leicht gelb + 47°	gelb + 47°
2 Z., 1 W., $\frac{1}{50}$ Essigs.	- + 46°	kaum gefärbt + 46°	sehr hellgelb + 46°
ebenso; ohne Oel.	- + 46°	kaum gefärbt + 46°	gelb + 45 6°
2 Z., 1 W., $\frac{1}{50}$ kohlens. Natron	- + 47°	dunkelbr. + 14,7°	sehr dunkelbraun + 11°
ebenso; ohne Oel.	- + 47°	sehr dunkelbraun + 14°	fast schwarz + 10°

Tabelle

über das Verhalten des durch Schwefelsäure erzeugten unkrystallisirbaren Zuckers im Kochsalzbade, unter einer Oeldecke.

Lösungen.	Urspr. Syrup.	N. 24 St.	N. 64 St.	N. 100 St.	N. 140 St.	N. 188 St.
Reiner unkrystallisirbarer Syrup.	— 20°	— 16,17°	— 14,7°	— 7°	— 2,94°	+ 3,66°
Syrup mit $\frac{1}{50}$ Essigsäure.	— 19,5°	— 14,7°	— 11,75°	— 5,88°	+ 2,9°	—
Syrup m. $\frac{1}{100}$ kohlensaurem Natron.	— 20°	— 11,7°	— 8,5°	— 2,9°	+ 7°	+ 9°
Syrup und Kreide.	— 20°	— 14,5°	— 8,5°	— 0°	—	

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

CLINKER. Unter diesem Namen will CONWAY die Schmiedeschlacken in die Medicin einführen. Man soll die blauesten und schwersten Theile der Schlacken aussuchen, feinst pulverisiren und daraus mit q. s. Theriak eine Masse machen, die man dann noch mit $\frac{1}{16}$ ihres Gewichts Magnesia und ebensoviel Ingberpulver vereinigt. Oder man nimmt statt des Theriak Honig und setzt zum Ganzen etwa 1 p. c. Eisenoxyd. Die Masse soll theelöffelweise genommen werden und der Verf. will in Chlorose, Anaemie u. s. w. die besten Effecte von diesem Mittel gesehen haben. Der Eisengehalt ist offenbar das Wesentliche dabei; die Form desselben scheint aber hier nicht gerade die assimilirbarste zu sein. *(Prov. med. and surg. J. 1842. Febr.)*

Syrupus Olei Jecoris von DUCLOS besteht aus 250 Gr. *Ol. Jecoris*, 156 Gr. *Pulv. g. arab.*, 375 Gr. *Aq. comm.*, 125 Gr. Zuckersyrup und 750 Gr. weissem Zucker. Die Gabe $\frac{1}{2}$ — 1 Unze in einem mit Wein versetzten aromatischen Decocte. *(Gazette des Hopitaux T. 4. No. 68.)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

6. August 1842. №. 34.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

Ueber die Veränderungen des Zuckers durch Einwirkung von Hitze und Wasser, von Soubeiran. (Schluss.)

Hält man alle diese Versuche gegen einander, so scheint kaum daran gezweifelt werden zu können, dass der durch blosse Einwirkung von Hitze und Wasser aus dem Rohrzucker entstehende unkrystallisirbare Zucker identisch ist mit dem durch verd. Säuren aus dem Rohrzucker gebildeten. Bouchardat hat eine Beschleunigung der Zersetzung des Rohrzuckers durch Gegenwart von Traubenzucker beobachtet. Auch der Verf. fand, dass in einem schon sehr veränderten Rohrzuckersyrup die Veränderung von der Zeit an schneller vor sich ging, als sich daraus Körner von Traubenzucker abgesetzt hatten.

Die Färbung der Syrupe hängt nicht von der Bildung des unkrystallisirbaren Zuckers, sondern von seiner weiteren Zersetzung ab, wie sich aus dem ganzen Gange der Versuche ergiebt. Die Zuckerart nun, welche während dieser Färbung aus dem unkrystallisirbaren Zucker entsteht, die Polarisationsebne schwach nach Rechts dreht, und gegen Säuren indifferent zu sein scheint, bedarf noch einer weiteren Untersuchung. — [Wenn also Ventzke (Centralbl. 1842. S. 430) durch blosses Kochen eine concentrirte Lösung von Rohrzucker dahin brächte, dass sie gar nicht mehr polarisirte, so stimmt diess ganz mit S. überein; dagegen würde diese gar nicht polarisirende Lösung noch keineswegs reinen unkrystallisirbaren Zucker darstellen,

sondern noch unzersetzten Rohrzucker enthalten. Auch dürfte eine frühere Angabe Biot's, dass Traubenzucker, so lange er noch nicht festgeworden sei, die Polarisationsebene nach Links drehe, in obigen Versuchen ihre Erklärung finden. D. Red.]

Es scheint gewiss, dass weder das Zuckerrohr, noch die Runkelrübe ursprünglich unkrystallisirbaren Zucker enthalten. Dieser fängt sich erst während und nach der Extraction des Saftes an zu bilden, und allerdings hat der Zuckerfabrikant und Raffineur von da an stets mit einem Produkte zu thun, welches bereits unkrystallisirbaren Zucker enthält. In der Praxis handelt es sich darum, die Bildung desselben möglichst zu verhindern. In der That zeigten auch die Versuche, welche der Verf. anstellte, dass in guten Raffinerien die Menge des schon im Rohzucker vorhandenen unkrystall. Zukkers nicht beträchtlich vermehrt, sondern derselbe nur in den Melassen — die immer noch sehr viel krystall. Zucker zurückhalten, concentrirt wird. Ein aus einem Rohzucker von Martinique bereiteter Syrup zeigte bei einem spec. Gew. von 1,260 + 54°; derselbe, in den Vacuumpfannen der Raffinerie von Passy abgedampft und durch Verdünnung wieder auf 1,260 gebracht, zeigte abermals + 54°. Der von der vorigen Operation erhaltene *Sirop vert* (was zuerst, ohne Deckung, aus den Formen abfliesst, wenn man die Pfröpfe wegnimmt, und der Lumpen giebt) hatte bei einem spec. Gew. von 1,360 + 64° und nach dem Kochen bei gleichem spec. Gew. 63,8. Der von den Lumpen der letzten Operation abgeflossene erste Syrup zeigte bei einem spec. Gew. von 1,398 + 57° und nach dem Kochen + 56°. Die durch Kohle gebleichte, durchaus nicht krystallisirende Melasse der vorigen Operation zeigte immer noch + 40°.

Es wurden ferner einige Runkelrübenzuckersyrupe aus den Vacuumpfannen der Herren Say und Duméril zu Austerlitz untersucht, die allerdings weniger reine Resultate gaben, da man dort die Syrupe unter sich und mit Rohzucker bei den verschiedenen Operationen vermengt. Ein Rohzuckersyrup von 1,286 zeigte vor dem Kochen + 62°, nach dem Kochen eben so viel. Ein Syrup aus $\frac{4}{5}$ Rohzucker und $\frac{1}{5}$ Cassonade, von 1,300 spec. Gew. zeigte vor dem Kochen + 62,5°, nach dem Kochen + 63°. Ein Syrup aus $\frac{1}{3}$ Vergeoise und $\frac{2}{3}$ Syrup, der von Lumpen abgelaufen war, zeigte bei 1,264 spec. Gew. + 48,28°, nach dem Kochen + 48°. Ein Syrup, durch Waschen der Formen erhalten, worin der Syrup der ersten Clairce krystallisirt war, hatte bei 1,280 spec. Gewicht + 42,5°, nach dem Kochen + 42°. Syrup aus den besten Formen zeigte bei 1,374 zpec. Gew. vor dem Kochen + 62°, nach dem Kochen + 57,2°. Zwei verschiedene Melassen gaben + 54° und + 46,8°. Also auch in der Runkelrübenzuckerfabrikation wird während des Kochens nur sehr wenig unkrystall. Zucker gebildet. Die oben

geprüften Syrupe waren mit Blut geklärt und durch Thierkohle gereinigt. Um den Einfluss dieser Operationen zu schätzen, wurde mit gleichen Qualitäten und Quantitäten von Zucker ein Syrup künstlich durch Auflösung bereitet und mit dem entsprechenden der Fabrik, der den Klärungsoperationen unterworfen worden war, verglichen; der erste zeigte + 66,5°, der letztere + 65°.

Man kann also keineswegs darüber klagen, dass unsere Raffinationsprocesse viel krystallisirb. Zucker verlören; der Hauptverlust besteht in dem krystallisirb. Zucker, welcher mechanisch in der Melasse zurückbleibt. Dieser Verlust ist beim Runkelrübenzucker grösser, weil der Kochsalzgehalt der Melassen hier vielen Rohrzucker festhält.

Eine Beimengung von unkrystallisirbarem Zucker kann allein schon den Rohrzucker am Krystallisiren hindern. Der Verf. bereitete sich künstliche Mischungen aus conc. Rohrzuckersyrup und durch Schwefelsäure erzeugten unkrystallisirbaren Zucker von den Rotationsvermögen = + 37°, + 30°, + 25°, + 10°, 0°. Diese Syrupe wurden in geschlossenen Gefässen in den Krystallisationsraum gebracht; die beiden ersten gaben in ein paar Tagen Krystalle, der dritte Spuren, die beiden letzten nichts. Man erhitzte Zukkersyrup bei Ausschluss der Luft und nahm Proben davon, als das Rotationsvermögen + 58°, + 32°, + 23°, + 15°, 0 war. Nur die beiden ersten Syrupe krystallisirten. — Da nun die Melassen bereits bei einem noch viel grösseren Rotationsvermögen zu krystallisiren aufhören, so kann hier der unkrystallisirbare Zucker allein nicht das Hindernde sein. Die Farbstoffe, Salze u. s. w. haben grossen Theil daran.

Alle spätere Verbesserungen in der Raffination des Zuckers haben sich also weniger auf die jetzt in der That ganz genügenden Processe der Klärung und Kochung zu richten, als vielmehr 1) darauf, dem Rohzucker von vorn herein Farbstoffe, Salze und unkrystallisirb. Zucker zu entziehen; 2) die Krystallisation der späteren Zucker zu vervollkommnen; 3) ein Verfahren aufzufinden, welches aus den Melassen den krystallisirbaren Zucker isolirt. Freie Säuren, die sehr häufig in den Rohzuckern und zu dünnen Syrupen sich erzeugen, müssen natürlich ganz vermieden werden; sie lassen sich durch Kalk zwar beseitigen, aber der einmal erzeugte unkrystall. Zucker wird dadurch nicht krystallisirbar und zersetzt sich desto schneller.

Bekanntlich hat Biot vorgeschlagen, den Gehalt der Rohzucker an wahrem krystall. Zucker durch die Circularpolarisation zu ermitteln. Es ergiebt sich jedoch leicht, dass man aus dem Rotationsvermögen nicht so einfach und direct auf den Rohzuckergehalt schliessen kann Die Veränderung der Rotation nach Rechts wird nämlich sowohl durch Wasser, als durch Gehalt an unkrystall. Zucker, aber natürlich in ganz verschiedenem Grade bewirkt. Es ist abr nicht möglich, im Voraus den Antheil beider Einflüsse zu be-

stimmen. Der Verf. hat vergeblich versucht, eine schärfere Methode aufzufinden.

Der Verf. hat sich auch bestrebt, ein leicht ausführbares Mittel aufzufinden, wodurch man die Verfälschung der Cassonaden durch Stärkezucker (die durch den Geschmack nicht wohl sicher erkannt werden kann) nachzuweisen vermöchte. Wenn man 1 Th. des verdächtigen Zuckers mit $2^1/_2$ Th. Alkohol von 70° 24—48 St. lang bei + 12° unter öfterem Umrühren stehen lässt und dann die klare weingeistige Lösung alkoholometrisch prüft, so ist eine Verfälschung dann sehr wahrscheinlich, wenn die Flüssigkeit 10° oder weniger zeigt. Doch ist die Probe auf stark gefärbte, viel unkrystallis. Zucker enthaltende Lösungen nicht anwendbar.

Nicht bessere Resultate erlangte der Verf. mit dem TROMMER'schen Verfahren. Er prüfte Stärkezucker, unkrystall. Zucker, Honigzucker, Rohrzucker und Gemenge verschiedener Rohzuckerarten mit $\frac{1}{10}$ Stärkezucker; nahm jedesmal 5 Gr., löste in 100 Gr. Wasser, setzte 2 Gr. Aetzkali zu und dann 12 Tropfen einer gesättigten Lösung von schwefels. Kupferoxyd. Es entstand allemal ein N., der sich bald wieder auflöste. In dieser Lösung wurde nun Folgendes beobachtet: Stärkezucker und unkrystall. Zucker trübten sich nach 5 Min., Honigzucker nach 9 Min.; die Flüssigkeit wurde grün und setzte einen rothen Niederschlag von Kupferoxydul ab, der sich stets vermehrte. Rohrzucker gab eine blaue, unverändert bleibende Flüssigkeit; war er mit $\frac{1}{11}$ Stärkezucker gemengt, so fing sich darin nach 24 St. an ein rother N. zu zeigen. Lumpenzucker verhielt sich wie das vorige Gemenge; Lumpenzucker mit $\frac{1}{10}$ Stärkezucker trübte sich sehr bald. Indischer Rohzucker gab eine hellblaue Lösung, die sich nach 1 Stunde trübte; mit Stärkezucker gemengt, trübte er sich sehr schnell, blieb aber blau. Rohzucker von Martiniques und Guadeloupe, mit und ohne Stärkezucker, färbte sich gleich grün und trübte sich nach einer Stunde. Es verhalten sich also Gemenge von unkrystallisirb. Zucker mit Rohrzucker ganz wie die Gemenge mit Stärkezucker und den TROMMER'schen Angaben ist zuzusetzen, dass sich unkrystallisirbarer Zucker dem Traubenzucker gleich verhält. Dadurch verliert aber freilich das Verfahren im vorliegenden Falle die praktische Brauchbarkeit. *(J. de Pharm.* 1842. *p.* 1—14 *und* 89—104*).*

Alkaloide, entstanden durch Behandlung von Nitronaphthalase und Nitrobenzid mit Schwefelwasserstoff, von ZININ.

Naphthalidam. Nimmt man eine weingeistige Auflösung der Nitronaphthalase und leitet Schwefelwasserstoff in dieselbe, indem man sie etwas

erwärmt, so bemerkt man, dass beim Röthlichgrüngelbwerden der lichtgelben Flüssigkeit, sich in derselben Schwefelkrystalle absetzen. Giesst man nach einiger Zeit die Auflösung von dem gebildeten Niederschlage und destillirt den Weingeist ab, so scheidet sich aus der Flüssigkeit ein dickes, schmutziggrünes Oel, das beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. In der Flüssigkeit bilden sich mit der Zeit feine Nadeln von demselben Körper, denn er ist etwas löslich, auch in ganz schwachem Weingeiste. Dieser Körper, *Naphthalidam*, wird weit leichter und in beliebiger Menge in einer kürzeren Zeit erhalten, wenn man 1 Theil Nitronaphthalase in ungefähr 10 Theile starken Weingeist legt, die Flüssigkeit mit Ammoniak sättigt, wobei der unaufgelöst gebliebene Antheil der Nitronaphthalase sich entweder ganz oder nur zum Theil löst, und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Ist die ganze Quantität Nitronaphthalase aufgelöst, und hat die Flüssigkeit eine dunkle, schmutziggelblichgrüne Farbe erhalten, so lässt man sie einen Tag hindurch stehen; es setzt sich etwas Schwefel in nadelförmigen Krystallen ab, der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwindet fast vollkommen und ein starker Geruch nach Ammoniak wird wahrnehmbar. Destillirt man jetzt etwas Weingeist ab, so scheidet sich eine grosse Menge Schwefel aus, und man kann die Destillation weiter nicht fortsetzen, denn durch das starke Stossen wird die Masse aus der Retorte ausgeschleudert; daher muss man die Flüssigkeit erkalten lassen, von dem Schwefel abgiessen und von neuem einen Theil Weingeist abdestilliren, so lange der sich absetzende Schwefel es gestattet, dann wieder abstehen lassen, von dem Schwefel abgiessen und dieselbe Operation so oft wiederholen, bis sich kein Schwefel mehr abscheidet. Jetzt destillirt man so lange, bis die Flüssigkeit in der Retorte sich in zwei Schichten theilt: die untere Schicht ist das unreine Naphthalidam, die obere eine Auflösung desselben in schwachem Weingeiste.

Das *Naphthalidam* ist eine starke organische Base, es verbindet sich mit allen Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren; in diesen Verbindungen kann die Säure und die Base ersetzt werden. In der Flüssigkeit, die man bekommt durch das Sättigen der weingeistigen Auflösung der Nitronaphthalase mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff, ist Schwefelwasserstoffnaphthalidam enthalten; bei der Destillation der Auflösung zersetzt sich das Salz. Man kann also das Naphthalidam auf folgende Art rein darstellen: zu der, im Vorhergehenden benannten Auflösung wird Schwefelsäure hinzugefügt, wobei sich bei dem starken, durch die Entwickelung des Schwefelwasserstoffs verursachten Aufbrausen, nebst schwefelsaurem Ammoniak auch Schwefel abscheidet; setzt man noch Schwefelsäure zu, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse, durch die Bildung des schwefelsauren Naphthalidams, welches ziemlich schwer löslich ist, im Wasser wie auch im Weingeiste. Das

Salz wird durch zwei- oder dreimaliges Umkrystallisiren, am besten aus Weingeist, gereinigt. Die wässrige Auflösung desselben wird hierauf mit Ammoniak übersättigt; hierdurch entsteht eine momentane Trübung, welche nach einigen Minuten verschwindet, und es erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit seidenglänzenden, feinen, weissen, flach zusammengedrückten Nadeln, welche das reine Naphthalidam darstellen. Diese Substanz schmilzt bei 50° Cels., kocht ungefähr bei 300° und destillirt ohne Zersetzung; man kann es also aus dem unreinen Produkte, das im Vorhergehenden beschrieben ist, durch Destillation vollkommen rein darstellen. Naphthalidam destillirt leicht und geht als eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit in die Vorlage über. Ein Tropfen dieser Flüssigkeit, den man auf ein Uhrglas fallen lässt, erstarrt manchmal lange nicht, wird aber bei der Berührung augenblicklich fest, so wie auch bei der Abkühlung auf 0°, und stellt dann eine weisse, gelbliche, krystallinische Masse dar. In Berührung mit der atmosphärischen Luft färbt sich das Naphthalidam violet, indem es wahrscheinlich Sauerstoff aufnimmt; diese Veränderung des Naphthalidams geht weit schneller vor sich, wenn der Körper in flüssigem Zustande in Berührung mit der Luft gelassen wird; deswegen muss man das Naphthalidam gleich nach der Destillation auf 0° abkühlen, damit es so schnell wie möglich erstarrt, und in hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahren.

Das Naphthalidam hat einen eigenthümlichen, starken, unangenehmen Geruch und einen starken, bittern, beissenden Geschmack; es ist fast unlöslich im Wasser, äusserst leicht löslich im Weingeist und Aether. Versetzt man die weingeistige, nicht zu concentrirte Auflösung des Naphthalidams mit Wasser, so wird sie milchicht und lässt Naphthalidam in Nadeln absetzen. Beim langen Aufbewahren des Naphthalidams in verschlossenen Gefässen bei 20 bis 25° C. sublimirt es sich, denn man findet den oberen Theil des Gefässes mit schönen, langen, schmalen Blättchen erfüllt, die sehr dünn, biegsam und durchsichtig sind. Naphthalidam reagirt nicht alkalisch auf Lakmuspapier; aus allen seinen Salzen wird es durch Ammoniak abgeschieden; beim Erhitzen auf einem Platinbleche brennt es mit gelber, stark russender Flamme und hinterlässt viel Kohle; es verbindet sich mit allen Säuren zu weissen, meistens leicht krystallisirbaren Salzen; die Salze mit Sauerstoffsäuren enthalten 1 Aequivalent Wasser, welches man, ohne das Salz zu zerstören, nicht abscheiden kann; die Salze mit Wasserstoffsäuren sind wasserfrei. Mit Platinchlorid verbindet sich das Naphthalidam zu einem schwerlöslichen Doppelsalze; mit Quecksilberchlorid ebenfalls; mit Jod scheint es auch Verbindung einzugehen. Das destillirte, das aus seinen Auflösungen krystallisirte, so wie auch das, aus den Auflösungen seiner Salze durch Ammoniak präcipitirte Naphthalidam hat gleiche Zusammensetzung.

Das Naphthalidam besteht aus:

C	83,84	84,00	83,90	20	=	1500,00	83,82
H	6,61	6,51	6,40	18	=	112,50	6,28
N	9,01	9,62	—	2	=	177,04	9,90
						1789,54	100,00.

Es ist folglich eine sauerstofffreie Base. In concentrirter Schwefelsäure (1,85 spec. Gew.), beim geringen Erwärmen löst sich das Naphthalidam zu einer klaren Flüssigkeit, die selbst beim Abkühlen unter 0° keine Krystalle giebt; versetzt man aber die Auflösung mit Wasser, so erfüllt sie sich mit einer so grossen Menge von weissen, schuppigen Krystallen, dass sie fest wird. Das durch dieses Verfahren, oder durch das Auflösen des Naphthalidams in kochender, verdünnter Schwefelsäure und Abkühlen der Auflösung, dargestellte schwefelsaure Salz ist in weissen, silberglänzenden Schüppchen krystallisirt, hat den Geruch und den Geschmack der Base in höherem Grade, reagirt sauer, ist schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist; in kochendem Weingeiste löst es sich langsam, aber in ziemlich grosser Menge, so dass eine gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. In trockenem Zustande verändert sich das Salz auch in Berührung mit der Luft nicht; nass oder in Auflösung der Luft ausgesetzt, wird das Salz, eben so wie die Base, roth; die Auflösung des Salzes färbt die Haut erst dunkelroth, dann braun. Beim Erhitzen in der Retorte schmilzt das Salz und zersetzt sich unter Entwickelung schwefeliger Säure; ein Theil der Base mit etwas Wasser geht in die Vorlage über, und in der Retorte bleibt eine poröse, leichte, glänzende Kohle. In der Temperatur des siedenden Wassers zerfällt das Salz zu einem leichten, mehlartigen, matten Pulver. Die wässrige Auflösung des Salzes wird durch eine Auflösung des Chlorbaryums gefällt.

Das schwefels. Naphthalidam besteht aus:

C	61,90	62,10	20	=	1500,00	62,42
H	5,88	5,89	20	=	125,00	5,20
N	6,57	6,42	2	=	177,04	7,36
S	8,48	8,29	1	=	201,16	8,36
O	17,17	17,30	4	=	400,00	16,66
	100,00	100,00			2403,20	100,00.

Das Salz enthält also auf ein Aequivalent Base, ein Aequivalent Schwefelsäure und ein Aequivalent Wasser, was der Zusammensetzung der Salze aller organischen Basen analog ist.

Mit einer wässrigen Auflösung der nicht geglühten Phosphorsäure erstarrt selbst die schwache Auflösung des Naphthalidams in Weingeist zu ei-

ner Masse von feinen nadelförmigen Krystallen; diese sind leicht löslich in kochendem Weingeiste und Wasser; aus der weingeistigen Auflösung krystallisirt das Salz unverändert, das aus der wässrigen Auflösung krystallisirte stellt eine Masse von weissen, silberglänzenden Schüppchen dar. An der Luft wird dieses phosphorsaure Salz noch schneller roth, als das schwefelsaure.

Die weingeistige Auflösung der geglühten Phosphorsäure giebt in der weingeistigen Auflösung des Naphthalidams einen weissen, pulverförmigen Niederschlag, welcher äusserst schwer löslich in Weingeist und in Wasser ist.

In schwacher, salpetriger Säure freier, Salpetersäure löst sich das Naphthalidam beim Kochen zu einer farblosen, oder schwach röthlichen Flüssigkeit auf; aus der abgekühlten Auflösung krystallisirt das salpetersaure Naphthalidam in kleinen, glänzenden Schüppchen. In starker Salpetersäure, besonders wenn sie salpetrige Säure enthält, verwandelt sich das Naphthalidam in ein braunes Pulver, das sich leicht in Weingeist zu einer rothen oder violetrothen Flüssigkeit auflöst. Nach dem Abdampfen der Auflösung bleibt das dunkelbraune Pulver unverändert zurück; auch bilden sich manchmal goldkäferfarbige, dem Murexid ähnliche Krystalle, die nach dem Abdampfen der Flüssigkeit mit dem braunen Pulver vermengt bleiben. Das braune Pulver ist fast unlöslich in Wasser. Salpetersäure färbt alle Salze des Naphthalidams dunkelvioletroth und verwandelt sie zuletzt in das braune Pulver.

Mit Oxalsäure giebt das Naphthalidam zwei Salze. Das eine krystallisirt in Häufchen von weissen, matten Wärzchen, ist löslich in Weingeist und in Wasser, zersetzt sich bei der trockenen Destillation und giebt ein bräunlich-gelbes Pulver; in Wasser ist das Pulver unauflöslich; aus der weingeistigen Auflösung setzt es sich unverändert ab.

Es enthält 4,88 H und 62,18 C; die Formel:

$C_{24}\ H_{22}\ N_2\ O_8 = C_{20}\ H_{18}\ N_2 + 2\ C_2\ O_3 + 2$ aq giebt 4,71 H und 61,77 C.

Das zweite Salz krystallisirt in schmalen, dünnen, silberglänzenden Blättchen, die sich sternförmig vereinigen. Es enthält 5,33 H und 66,13 C. Die Formel $C_{20}\ H_{18}\ N_2 + C_2\ O_3 + 2$ aq giebt 5,57 H und 66,96 C.

Das salzsaure Naphthalidam ist ziemlich leicht löslich in Wasser, noch leichter aber in Weingeist und Aether; aus einer wässrigen Auflösung krystallisirt es in feinen, asbestähnlichen Nadeln. Das Salz ist leicht sublimirbar und wird auf folgende Weise vollkommen rein dargestellt: man versetzt eine concentrirte Auflösung des Naphthalidams in Weingeist mit concentrirter Salzsäure im Ueberschusse; die Mischung erstarrt zu einer weissen, festen Masse; man presst diese zwischen Fliesspapier und befreit sie sorgfältig von Feuchtigkeit und überschüssiger Salzsäure im luftleeren Raume über Schwe-

felsäure und Aetzkalk; jetzt sublimirt man das erhaltene trockene Salz in einem gewöhnlichen Becherglase im Oelbade. Die Sublimation geht leicht bei einer Temperatur von ungefähr 200°; es zersetzt sich dabei nur ein unbedeutender Theil des Salzes. Das sublimirte Salz stellt eine leichte, wollige Masse von weisser Farbe, bestehend aus feinen Nadeln, dar. In diesem Zustande verändert es sich nicht an der Luft; feucht, oder in Auflösung, wird es jedoch schneller als das schwefelsaure Salz roth. Aus dem Weingeiste krystallisirt das salzsaure Naphthalidam in kleinen, glänzenden Schüppchen, dem schwefelsauren Salze ähnlich.

Das sublimirte Salz besteht aus:

C	66,12	66,59	20	=	1500,00	66,82
H	5,87	5,61	20	=	125,00	5,56
N	—	—	2	=	177,04	7,91
Cl	19,03	19,03	2	=	442,65	19,77
					2244,69	100,00.

Das Salz besteht also aus einem Aequivalente Base und einem Aequivalente Salzsäure:

$$C_{20} H_{18} N_2 + Cl_2 H_2 = C_{20} H_{20} N_2 Cl_2.$$

Eine weingeistige Auflösung des Sublimats giebt in einer ebenfalls weingeistigen von Naphthalidam, oder von einem Salze dieser Base, einen gelblichen, käseartigen Niederschlag, der in kaltem Weingeiste schwer löslich ist; in heissem löst er sich aber vollständig und fällt beim Abkühlen krystallinisch heraus.

Mit Platinchlorid verbindet sich das salzsaure Naphthalidam ebenfalls. Giesst man zu der spirituösen Auflösung des salzsauren Naphthalidams eine Auflösung von reinem Platinchloride, so färbt sich die Flüssigkeit erst grün, dann setzt sich in derselben ein krystallinisches, bräunlich-grüngelbes Pulver ab. Es ist schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Weingeist und Aether; krystallisirt aus einer heissen Auflösung beim Abkühlen derselben unverändert. Um das Atomgewicht des Naphthalidams zu controliren, wurde das sorgfältig mit Weingeist und Aether ausgewaschene und bei 100° getrocknete Pulver analysirt.

0,330 Gm. des Pulvers hinterliessen nach sorgfältigem Glühen 0,931 Platin; daraus berechnet man das Atomgewicht des Naphthalidams zu 1797,59; die Formel $C_{20} H_{18} N_2$ giebt 1789,54.

Was die Einwirkung des Chlors anbetrifft, so verhält sich das Naphthalidam auch wie die übrigen organischen Basen. Bei der gewöhnlichen Temperatur wird das Naphthalidam von trockenem Chlorgase nicht verändert; erwärmt man aber den Körper bis er schmilzt, so findet

eine heftige Einwirkung Statt: ein Theil des Naphthalidams verwandelt sich in einen gelblich-braunen, harzigen Stoff; die dabei gebildete Salzsäure verbindet sich mit dem unzersetzten Theile des Naphthalidams zu salzsaurem, welches man in dem oberen Theile des Gefässes sublimirt findet.

Leitet man Chlorgas in eine wässrige Auflösung des salzsauren Naphthalidams, so färbt sie sich violetroth und dann sondert sich ein braunes Harz ab. Bei dem freiwilligen Verdampfen der stark sauer gewordenen Flüssigkeit krystallisirt aus derselben eine goldgelbe Verbindung in langen, durchsichtigen Nadeln. Die Bildung des Salmiaks bei der Einwirkung des Chlors auf Naphthalidam ist nicht wahrgenommen.

Benzidam. Sättigt man eine weingeistige Auflösung des durch Destillation gereinigten Nitrobenzid mit Ammoniak und behandelt dann die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, so lässt sie erst Schwefelkrystalle absetzen und erstarrt darauf beim langen Stehen und Abkühlen auf 0° fast ganz zu einer Masse von feinen, gelben Nadeln, welche scharf starkbeissend schmecken und sich leicht in Weingeist und Wasser lösen. Wird die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage einen Tag hindurch sich selbst überlassen, dann gekocht, von dem sich ausgeschiedenen Schwefel abgegossen und destillirt, wobei man so verfahren muss, wie es bei der Beschreibung der Darstellung des Naphthalidams angegeben ist, so setzt sich zuletzt aus dieser Flüssigkeit ein gelbes, schweres, nicht unangenehm, dem Benzin ähnlich riechendes Oel ab. Dieses Oel wird von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt und für sich destillirt. Das erhaltene Destillat stellt ein öliges Liquidum dar; es ist gelblich von Farbe, schwerer als Wasser, unlöslich in demselben; mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar; destillirt unverändert bei ungefähr 200°; wird, in Berührung mit der atmosphärischen Luft aufbewahrt, nach einiger Zeit, von starker Salpetersäure aber augenblicklich roth gefärbt; schmeckt ziemlich scharf, beissend, riecht eigenthümlich; verbindet sich mit allen Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren (die daraus entstehenden Verbindungen sind meistens krystallisirbar und der doppelten Zersetzung fähig), unter denen die mit Sauerstoffsäuren ein Aequivalent Wasser enthalten, die mit Wasserstoffsäuren aber wasserfrei sind. Mit Platinchlorid giebt der ölige Körper ein bräunlich gelbes, schwer in Weingeist und in Wasser lösliches Pulver. Mit Quecksilberchlorid bekommt man auch eine krystallinische Verbindung. Das Oel ist also eine neue organische Base, Benzidam.

Das Benzidam besteht aus:

C	77,11	77,23	—	12	=	900,00	77,41
H	7,73	7,50	—	14	=	87,50	7,36
N	—	—	14,84	2	=	177,04	15,23
						1164,54	100,00.

Benzidam ist folglich eine sauerstofffreie Base. Sein schwefelsaures Salz, welches man durch Vermischen der concentrirten alkoholischen Auflösung des Benzidams mit starker Schwefelsäure, wobei das Gemisch zu einer weichen Masse von weisser Farbe erstarrt, erhält, krystallisirt aus Weingeist in feinen, weissen, silberglänzenden Blättchen. Diese, dem Aeussern nach, sind den Krystallen des schwefelsauren Naphthalidams sehr ähnlich. Sie lösen sich in Weingeist und in Wasser sehr leicht auf, schmecken scharf, säuerlich bitter, besitzen den Geruch der Base; an der Luft werden sie rosenroth, besonders im feuchten Zustande; zersetzen sich bei der trockenen Destillation; beim Erhitzen auf Platinbleche an der Luft verbrennen sie mit röthlicher, russender Flamme und hinterlassen viel Kohle.

Das Salz besteht aus:

C	50,21	12	=	900,00	50,61
H	5,90	16	=	100,00	5,62
N	—	2	=	177,04	—
SO_3	28,99	1	=	501,16	28,18
O	—	1	=	100,00	—
				1778,20.	

Das Salz besteht also aus einem Aequivalent Base, einem Aequivalent Schwefelsäure und einem Aequivalent Wasser.

Die salzsaure Verbindung krystallisirt aus einer weingeistigen Auflösung in schönen, weissen, glänzenden Blättchen; sie ist leicht sublimirbar und wird auf dieselbe Art, wie das salzsaure Naphthalidam vollkommen rein dargestellt. Das sublimirte Salz ist ein weisses, lockeres Pulver, aus lauter kleinen Nadeln bestehend; schmeckt salzig bitter und schärfer als das schwefelsaure Salz; sublimirt unverändert; löst sich sehr leicht in Weingeist und in Wasser auf.

C	55,08	12	=	900,00	55,56
H	6,42	16	=	100,00	6,17
N	—	2	=	177,04	—
Cl	26,58	2	=	442,65	27,32
				1619,69	

Die bräunlich gelbe Verbindung des salzsauren Benzidams mit Platinchlorid wurde sorgfältig mit einem Gemische von Weingeist und Aether ausgewaschen, bei 100° getrocknet und dann analysirt.

0,3475 Gm. der Verbindung hinterliessen nach sorgfältigem Glühen 0,1127 Platin; das Atomgewicht des Benzidams daraus berechnet ist 1228,83; die Formel $C_{12}\ H_{14}\ N_2$ giebt 0,1164,54.

Die übrigen Verbindungen des Naphthalins mit Untersalpetersäure geben auch eigenthümliche organische Basen; Nitronaphthalese z. B. giebt eine in feinen, rothen Nadeln krystallisirende Base, welche sich mit Salzsäure zu einem weissen in Schüppchen krystallisirenden Salze verbindet. Behandelt man Chlornaphthalase mit concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von ungefähr 140°, so scheidet sich auf der Oberfläche der braun gewordenen Flüssigkeit ein klarer öliger Stoff aus, der beim Abkühlen zu einer festen wachsähnlichen Masse erstarrt. Die braune Flüssigkeit enthält eine eigenthümliche, Schwefel und Chlor (?) enthaltende Säure, die mit Baryt ein schwer lösliches, krystallinisches Salz giebt. Der wachsartige Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, krystallisirt aus einer weingeistigen Auflösung in langen, seidenglänzenden, biegsamen Nadeln, welche knetbar wie Wachs, geschmack- und geruchlos sind. Sie schmelzen bei 74°, kommen bei 200° ins Kochen und destilliren unverändert über. Von einer wässrigen Auflösung des Aetzkalis werden sie nicht angegriffen, von Kalitinctur werden sie aufgelöst, krystallisiren aber unverändert aus.

C	52,42	52,79	20	=	1500,00	51,89
H	2,30	2,43	10	=	62,50	2,16
Cl	44,12	44,12	6	=	1327,95	45,96

Dieser Körper würde nach der Nomenclatur von LAURENT den Namen Chlornaphthalise erhalten. (*Bulletin scientif. de Petersb. X. No. 18*).

Ueber das Linin, von PAGENSTECHER.

Eine grössere Ausbeute, als die früher zu Darstellung dieses Stoffes vom Verf. angegebene Methode gewährt die Extraction des getrockneten Krautes mit wasserfreiem Alkohol im Verdrängungsapparate, Verdampfen oder Abdestilliren des geistigen Auszuges und Behandlung des Rückstandes mit Wasser, welches den Stoff mit Harztheilen und Chlorophyll vermengt zurücklässt. Um diese davon zu trennen, wird die Masse nach dem Verdunsten der anhängenden Feuchtigkeit an der Luft oder in gelinder Wärme, mit concentrirter Essigsäure übergossen, worin sich das Linin auflöst, während etwaige Harztheile u. s. w. zurückbleiben, welche von der essigsauren Auflösung durch Decantiren getrennt werden. Aus dieser wird dann das Linin abgeschieden, indem man sie mit kaltem Wasser vermischt, die Flüssigkeit sich absetzen lässt und hierauf den abgelagerten Stoff auf einem Filter sammelt. Derselbe stellt alsdann getrocknet ein hellgelbbraunes Pulver dar, das

durch öfteres Auflösen in schwachem (25 – 30procentigem) Weingeiste unter Mithülfe von Wärme und Erkaltenlassen endlich vollkommen weiss erhalten werden kann, was indessen immer mit bedeutendem Verluste an Material verbunden ist.

Nach der auf diese Weise vorgenommenen Reinigung, unter einer Glocke mit Aetzkalk oder unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, besitzt dann das Linin folgende Eigenschaften:

Es stellt ein sehr leichtes voluminöses Pulver von vollkommen weisser Farbe dar. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 90 und 95° R. In den Mund genommen, entwickelt es erst nach geraumer Zeit einen mehr scharfen als bittern, übrigens lange anhaltenden Geschmack. Dagegen ist es geruchlos. Es ist specifisch schwerer als Wasser. Im kalten Wasser ist es fast unauflöslich. Siedendes oder der Siedhitze nahe kommendes Wasser nimmt etwas auf, so dass es deutlich den eigenthümlichen Geschmack des Stoffes erhält. Auch wird es beim Erkalten trübe und undurchsichtig. Die Lösung ist vollkommen neutral.

Als das beste Auflösungsmittel des Linins muss der wasserfreie Weingeist betrachtet werden, welcher es fast in allen Verhältnissen auflöst. In geringerer Menge wird es vom Aether aufgenommen. Noch geringere Auflösungskraft als der Aether besitzen die ätherischen Oele (rectificirtes Terpenthinöl und *Petroleum*).

Ein anderes vortreffliches Auflösungsmittel des Linin ist hingegen die concentrirte Essigsäure. Die Auflösung ist hellbraun, sie besitzt, wie die alkoholische Auflösung, einen äusserst lebhaften Geschmack. Wie diese, bringt sie, mit Wasser vermischt, plötzlich eine milchweisse Trübung hervor, indem sie das aufgelöste Linin fahren lässt. Dieses setzt sich theils pulverförmig, theils zusammenhängend in kleinen flockenartigen Massen allmälig aus der Flüssigkeit ab. Sowohl die essigsaure als die alkoholische Auflösung lassen, in einem Uhrglase der freiwilligen Verdunstung überlassen, die Substanz als einen durchsichtigen, harzähnlichen Ueberzug, welcher leicht vom Glase abspringt, zurück. In feuchter Luft wird dieser Ueberzug bald undurchsichtig und weiss; noch schneller geschieht diess durch Uebergiessen mit Wasser; und dieser Zustand wird durch freiwilliges Austrocknen in einer feuchtigkeitsfreien Luft nicht aufgehoben. Es scheint sich dabei ein Hydrat der Substanz zu bilden. Eine freiwillige Verdunstung der essigsauren Auflösung bei sehr niederer Temperatur lässt das Linin bisweilen krystallinisch zurück, obwohl nicht als eine Verbindung mit Essigsäure, welche nicht zu existiren scheint.

Im Ammoniakgas nimmt das Linin eine schöne gelbe Farbe an. Ammoniakliquor färbt es ebenfalls gelb, und löst es, durch Stehen darüber, all-

mälig auf. Die Auflösung ist dunkelgelb, und setzt das Aufgelöste durch Verdunsten als eine braune pulverige Materie ab. Diese Materie ist nicht ammoniakhaltig, eben so wenig aber lassen sich in ihr die ursprünglichen Eigenschaften des Linin wieder erkennen. Auch kaustische Kali- und Natronlauge färben das Linin auf der Stelle gelb, und bilden damit dunkelgelbe Auflösungen.

Eine gefärbte weingeistige Lininauflösung, wie sie vor seiner Reinigung erscheint, mit thierischer Kohle behandelt, wird davon zwar ziemlich entfärbt, es geschieht diess aber unter Verlust an Substanz, welche die Kohle der Auflösung grösstentheils entzieht.

Salpetersäure von 45° B. mit dem Linin in Berührung gebracht, färbt es unter Erweichung und langsamer Gasentwicklung zuerst braunroth und löst es dann allmälig auf. Durch Verdunsten der braunrothen Auflösung an der freien Luft bleibt eine gefärbte krystallinische Masse zurück, welche sauer reagirt, und deren Auflösung von Kalksalzen kaum eine Veränderung erleidet.

Eine nicht minder ausgezeichnete Wirkung üben die anderen Mineralsäuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, auf das Linin aus. Sie lösen es in ihrem concentrirten flüssigen Zustande zu einer schönen dunkelvioletrothen Flüssigkeit auf, wobei die Schwefelsäure keine Umwandlung in schwefelige Säure erleidet. Durch Aussetzen der Flüssigkeiten an die freie Luft oder durch Zusatz von Wasser trüben sich dieselben unter Abscheidung einer rothbraunen Materie, welche nach dem Abgiessen der verdünnten Säure mit Alkohol übergossen, damit eine schöne kirschrothe Auflösung bildet. Diese Auflösung enthält das Linin in einem bereits zersetzten Zustande, weshalb sie den bitterscharfen Geschmack einer Auflösung des reinen Linins nicht besitzt.

Concentrirte flüssige Salzsäure greift in der Kälte das Linin nicht merklich an. Bei Siedhitze löst sie aber davon etwas auf, während das Ungelöste eine röthlichbraune Farbe annimmt.

Ein trockenes Gemenge von einem Theile Linin und drei Theilen Chlorzink in einem hermetisch verschlossenen Gläschen während zwölf Stunden ununterbrochen der Siedhitze des Wassers ausgesetzt, erzeugte eine röthliche Masse, welche in Berührung mit Wasser tief kirschroth wurde. *(Buchn. Rep. XXVI. p.* 313—321*).*

Darstellung des milchs. Eisenoxyduls, nach Pagenstecher.

Der Verf. fand, dass man sich des milchs. Kalks (leicht aus sauer gewordener Milch darzustellen) und milchs. Ammoniaks mit Vortheil zu Dar-

stellung des Eisensalzes bedient, zumal aber wegen seiner grossen Auflöslichkeit des letztern, welches man sich auf eine sehr einfache Weise dadurch verschafft, dass man eine Auflösung des milchsauren Kalkes mit käuflichem kohlensauren Ammoniak zersetzt, und die von dem gebildeten kohlensauren Kalk auf geeignete Weise getrennte Flüssigkeit, welche das milchsaure Ammoniak enthält, in gelinder Wärme durch Abdampfen concentrirt, bis sie erkaltet eine dünne Syrupconsistenz annimmt.

Die so erhaltene concentrirte Auflösung des milchsauren Ammoniaks wird mit ihrem sechsfachen Gewichte Weingeist von 30° B. vermischt und diese Flüssigkeit mit einer concentrirten wässerigen Auflösung von Eisenchlorür versetzt, dessen Menge am füglichsten nach dem Gewichte des zur Bildung des milchsauren Ammoniaks verbrauchten Kalklactats bestimmt wird, indem man dabei von den resp. Atomgewichten der beiden Salze ausgeht, die für 100 Theile Kalksalz ($\dot{Ca}\,\overline{L} + 6$ aq.) 38 Theile Eisenchlorür, enthaltend 16,48 Fe, erheischen. Bald nach dem Zusammenmischen der Auflösungen fängt die Flüssigkeit an, ein trübes Ansehen zu erhalten; es bezeichnet diess die eintretende Ausscheidung des Eisenlactats, welche nun immer weiter fortschreitet, bis sie nach 24 bis 36 Stunden vollendet ist. Das Gemisch stellt dann eine, in Folge von krystallinisch ausgeschiedenem Eisenlactat, dickflüssige gelblich-weisse Masse dar, welche durch Coliren und Auspressen von ihrem dünnflüssigen Antheile befreit, durch Auswaschen mit Alkohol und neues Coliren und Pressen gereinigt und sodann zwischen Löschpapier dünn ausgebreitet in gelinder Wärme getrocknet wird.

Das auf diesem Wege erhaltene Präparat stellt ein leichtes krystallinisches Pulver dar, von einer gelblich-weissen Farbe und angenehm eisenhaftem Geschmacke. Will man es völlig weiss haben, so muss es im luftleeren Raume (unter der Luftpumpe) über Schwefelsäure getrocknet werden.

Das Präparat lässt sich auf die angegebene Weise auch aus dem milchsauren Kalke direct und ohne vorherige Umwandlung desselben in milchsaures Ammoniak darstellen. Die geringere Auflöslichkeit des erstern Salzes im Weingeiste aber, so wie die Schwierigkeit des Auswaschens und Reinigens des Präparates von anhängendem Chlorcalcium geben der Anwendung des michsauren Ammoniaks für diesen Zweck den Vorzug. Ein geringerer Rückhalt von Eisenchlorid durch Oxydation des angewendeten Chlorürs zufällig entstanden, ist übrigens bei der Darstellung des Präparates nach der angeführten Methode von keinem Nachtheile, da der in diesem Falle sich bildende entsprechende Antheil von Eisenoxydlactat im Weingeiste auflöslich ist. *(B. R. XXVI. p.* 307—313*).*

Kleinere Mittheilungen.

Neue Platinverbindung des Cyans. KNOP (u. auch ERDMANN) haben eine aus dem GMELIN'schen Doppelcyanür entstehende neue Verbindung des Cyanplatins mit Cyankalium entdeckt. Sie bildet feine, in Wasser ohne Farbe lösliche, Prismen von kupferrothem Metallglanze. Unter dem Mikroskope scheinen die Krystalle mit blassgrüner Farbe durch. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XLII. p.* 110).

Regeneration der Essigs. aus der Chloressigsäure. Wenn man nach MELSENS Kaliumamalgam, 1 Th. Kalium auf 150 Quecksilber, in eine wässrige Lösung von Chloressigs. oder chloressigs. Kali bringt, so erwärmt sich die Lösung, die Flüssigkeit wird stark alkalisch und es bildet sich viel Salz; dabei entwickelt sich kein Gas, wenn die Chloressigs. etwas im Ueberschusse war. Leitet man dann Kohlens. in die Flüssigkeit und verdampft zur Trockne, so zieht Alkohol aus dem Rückstande essigs. Kali, während Chlorkalium und kohlens. Kali ungelöst bleiben. *(J. de Pharm.* 1842. *p.* 157).

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

13. August 1842. №. 35.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Untersuchung der *Radix Angelicae*, von Buchner jun.

Zu einer neuen Untersuchung dieser interessanten Wurzel veranlassten den Verf. einige Beobachtungen, die er am alkoholischen Auszuge machte.

Als nämlich dieser Auszug abgedampft wurde, sah B. bei zunehmender Concentration zwei deutlich von einander verschiedene Schichten erscheinen: eine obere von brauner Farbe und von weichharziger Natur und eine untere wässerige, welche gelb gefärbt war, Honigconsistenz und einen auffallend süssen, später aber bittern Geschmack hatte. Aus letzterer Schicht schied sich, nachdem sie von der oberen getrennt war, eine grosse Menge krystallisirbaren Zuckers in schönen und grossen Krystallen aus. Die Angelicawurzel ist oft so reich an krystallisirbarem Zucker, dass sich derselbe aus einem heissbereiteten weingeistigen Auszuge nach dem Filtriren und Erkalten desselben in weissen, harten, krystallinischen Körnern ausscheidet.

Auch die über den ausgeschiedenen Zuckerkrystallen befindliche dicke Flüssigkeit enthielt noch eine sehr grosse Menge von Zucker, der indessen nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Ausserdem war in ihr noch eisengrünender Gerbestoff, freie Aepfelsäure und ein Bitterstoff, ausgezeichnet durch einen rein bittern Geschmack, so wie noch einige Salze vorhanden.

Die obere braune Schicht, welche durchs Abdampfen des alkoholischen Angelicaauszuges erhalten wurde, hatte die Consistenz eines dicken Syrups,

den der Angelica eigenthümlichen Geruch und einen starken und lange anhaltenden gewürzhaften, brennenden Geschmack. Sie konnte durch mehrmaliges Auswaschen mit Wasser leicht von dem ihr anhängenden Antheile der wässerigen Schicht befreit werden, und stellte dann den Angelicabalsam der Herren BUCHOLZ und BRANDES dar.

Als B. diesen Balsam mit einer hinreichenden Menge Aetzkaliflüssigkeit in einer Retorte erhitzte, sah er ein ätherisches Oel von starkem, durchdringendem, nicht unangenehmem kampferartigem Geruche und von mehr basischen Eigenschaften mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigen.

Die alkalische Flüssigkeit, aus welcher durch längeres Kochen das ätherische Oel verflüchtigt wurde, gab nach dem Verdampfen eine Art Harzseife, welche, nachdem sie wieder in Wasser aufgelöst war, beim Filtriren eine eigenthümliche, dem Wachse zum Theil ähnliche, zum Theil aber wieder davon verschiedene Substanz (Angelicawachs) auf dem Filtrum hinterliess.

Aus der von dieser wachsähnlichen Substanz durchs Filtriren befreiten Flüssigkeit schieden sich, nachdem man sie längere Zeit erwärmt und bis auf einen gewissen Grad eingedampft hatte, Krystalle in Gestalt feiner Prismen aus, welchen alle Eigenschaften eines sogenannten Unterharzes zukommen (Angelicin).

Interessanter als alles dieses ist die Entdeckung einer eigenthümlichen flüchtigen Säure, welche B. Angelicasäure genannt hat. Diese Säure findet sich in der alkalischen Flüssigkeit, die man durchs Behandeln des Angelicabalsams mit Aetzkali erhält, an Kali gebunden und kann aus dieser Verbindung durch eine stärkere Säure in Freiheit gesetzt werden, wo sie sich dann durch einen starken, stechend sauren, der Baldriansäure sehr ähnlichen Geruch auszeichnet.

Endlich wurde durch die Einwirkung des Kalis auf den Angelicabalsam auch noch ein wirkliches amorphes, braunes und sprödes Harz erhalten. Dasselbe ist grösstentheils in dem in Alkohol unauflöslichen Theile der Harzseife vorhanden, und kann aus der wässerigen Auflösung durch irgend eine Säure niedergeschlagen werden.

Ist die Angelicawurzel einmal mit Alkohol ausgezogen, so bietet sie fernern Beobachtungen nur wenig Interessantes dar. Kaltes Wasser zog daraus noch einen gummiartigen Bestandtheil von bräunlicher Farbe und fadem Geschmack, der durch Weingeist aus seiner wässerigen Lösung in zusammenhängenden Massen niedergeschlagen werden konnte, und noch etwas theils unveränderten, theils schon höher oxydirten und braun gefärbten eisengrünenden Gerbestoff, so wie mehrere Salze enthielt.

Kochendes Wasser löste ferner noch Stärkemehl, welches in der Angelicawurzel in grosser Menge vorhanden ist, nebst etwas oxydirtem eisengrünenden Gerbestoffe und einigen Salzen auf.

Ist die Wurzel mit Alkohol und Wasser erschöpft, so kann man daraus durch Wasser, welches mit einigen Tropfen Aetzkalilauge alkalisch gemacht ist, geronnenen Eiweissstoff und Pflanzengallerte (Pectinsäure) ausziehen. Den Eiweissstoff bekommt man auch durch Ausziehen der Wurzel mit kaltem Wasser und nachheriges Erhitzen des filtrirten Auszuges zum Kochen, wo er sich in Flocken ausscheidet.

Inulin war nicht aufzufinden. Ein weisser Absatz, den B. einmal aus einer Abkochung der Wurzel sich abscheiden sah, bestand grösstentheils aus phosphorsaurer Magnesia, welche in der Angelica immer in grosser Menge neben geringern Mengen phosphorsauren Kalkes vorhanden ist. Diese Salze können aus der mit Weingeist und Wasser erschöpften Wurzel durch verdünnte Salzsäure ausgezogen werden.

Die durch alle diese Auflösungsmittel erschöpfte Faser beträgt nur wenig, und hinterlässt nach dem Verbrennen eine geringe Menge Asche, welche grösstentheils aus Kieselsäure mit nur wenig Eisenoxyd, kohlensaurem Kali, Kalk und Magnesia besteht.

Behandelt man die trockne Angelicawurzel mit Aether, so löst dieser den Angelicabalsam nebst etwas eisengrünendem Gerbestoffe und freier Aepfelsäure auf. Diese letzteren können von ersteren durch Schütteln mit warmem Wasser, worin sie sich auflösen, getrennt werden. Weingeist zieht hierauf aus der mit Aether erschöpften Wurzel noch den Zucker und den Bitterstoff mit kleinen Mengen eisengrünenden Gerbestoffs und Aepfelsäure, so dass dieses weingeistige Extract dann leicht und vollständig vom Wasser aufgelöst wird.

Beginnt man die Ausziehung der Wurzel mit kaltem Wasser, so nimmt dieses neben gummiartigem Extractivstoffe und Pflanzeneiweisse auch die ganze Menge Zuckers, Bitterstoffs, Aepfelsäure und den grössten Theil eisengrünenden Gerbestoffs auf. Beim Erhitzen bis zum Kochen scheidet sich der Eiweissstoff in Flocken aus; wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, und das Extract mit Weingeist behandelt, so löst dieser Zucker, Aepfelsäure und eisengrünenden Gerbestoff auf, während er den gummiartigen Extractivstoff zurücklässt. Die mit kaltem Wasser erschöpfte Wurzel ist klebrig und giebt dann an Alkohol nur mehr den Angelicabalsam ab.

Das ätherische Oel der Angelicawurzel kann bekanntlich erhalten werden, wenn man die Wurzel mit Wasser einer Destillation unterwirft, wo man es dann auf dem schon mit ätherischem Oele gesättigten Destillate in blassgelben Tropfen schwimmen sieht. Die auf diese Art erhaltene Menge

ist, besonders wenn man sich zu seiner Darstellung einer nicht mehr ganz frischen und schon getrockneten Wurzel bedient, immer gering, indem der grösste Theil von den übrigen Bestandtheilen des Angelicabalsams umhüllt, bei der Kochhitze des Wassers nicht verflüchtigt wird, sondern mit diesen im Rückstande bleibt. Etwas mehr wird erhalten, wenn man das wässerige Destillat mit Aether schüttelt, welcher das darin vorhandene ätherische Oel auflöst, und beim Verdunsten unverändert zurücklässt.

In quantitativer Beziehung wird Folgendes mitgetheilt:

Aether löste aus der Wurzel gegen 9 Procent Balsam, mit etwas eisengrünendem Gerbestoffe und Aepfelsäure; Alkohol aber etwas über 29 Procent auf. Vom alkoholischen Extracte betrug der Angelicabalsam gegen 8, der vom Wasser daraus aufgelöste Zucker mit Bitterstoff, Aepfelsäure und eisengrünendem Gerbestoffe etwas mehr als 21 Procent. Die Menge des gummiartigen Extractivstoffes belief sich auf 33, die des Stärkemehls mit etwas oxydirtem, eisengrünenden Gerbestoffe und Salzen ungefähr auf 6 Procent. Aus der mit Alkohol und Wasser erschöpften Wurzel zog alkalisches Wasser über 16 Procent Pflanzengallerte und erhärteten Eiweissstoff, salzsaures Wasser aber beiläufig 9 Procent grösstentheils phosphorsaurer Magnesia nebst einigen andern Salzen aus. Die gänzlich erschöpfte Faser betrug nicht mehr ganz 6 Procent, und hinterliess nach dem Verbrennen nur 0,35 Procent Asche.

A e t h e r i s c h e s O e l. Das flüchtige Oel, welches man durch Destillation der Wurzel mit Wasser erhält, ist verschieden von jenem, welches sich beim Kochen des Angelicabalsams mit Kalk verflüchtigt. Jenes hat den der Angelica eigenthümlichen Geruch, und einen lange anhaltenden gewürzhaften, brennenden Geschmack; dieses hingegen besitzt einen feineren, durchdringenden, mehr kampferartigen Geruch, und einen nicht so lange anhaltenden, zwar brennenden, zugleich aber auch kühlenden Geschmack. Das letztere ist offenbar nur ein Bestandtheil des erstern, oder ein durch die Einwirkung des Kalis auf das im Balsam befindliche erstere entstandenes Product. Man kann das letztere aus ersterem unmittelbar erhalten, wenn man dieses mit Kali erhitzt, während im Rückstande eine Verbindung der Angelicasäure mit Kali bleibt. Beide sind übrigens leichter als Wasser und in diesem in nicht geringer Menge auflöslich; anfangs beinahe farblos, werden sie mit der Zeit dunkler gefärbt und verharzen sich.

A n g e l i c a s ä u r e. Sie findet sich in grösster Menge in dem in Alkohol löslichen Theile des mit Kali behandelten Balsams, aus dem zuvor das Angelicawachs, so wie das Angelicin mit Aether ausgezogen sind. Sobald man zu diesem Theile Schwefelsäure setzt, entwickelt sich sogleich ein sehr starker, stechend saurer Geruch, der grosse Räume zu erfüllen im Stande

ist, und die Angelicasäure scheidet sich, wenn ihre Menge gross genug ist, in weichen, öligen Massen aus, welche später zu krystallisiren beginnen. Unterwirft man das Ganze der Destillation, so geht die Angelicasäure theils in wässeriger Auflösung, theils in ölähnlichen Tropfen auf derselben schwimmend über. Durch Sättigung dieses Destillats mit Kali, Abdampfen und abermalige Destillation des Kalisalzes mit starker wässeriger Phosphorsäure, kann sie in ganz reinem Zustande erhalten werden.

Anfangs ölartig und auf dem Wasser schwimmend, zum Theil aber sich darin auflösend, geht sie nach einiger Zeit auf eine merkwürdige Weise aus diesem amorphen Zustande in den krystallisirten über. Ohne etwas aufzunehmen oder etwas abzugeben, wird nämlich die ölartige Säure in der Ruhe und bei einigen Graden über dem Eispunkte nicht nur fest, sondern sie zerfällt auch in eine Menge theils einzelner, theils um eine gemeinschaftliche Achse unter einem bestimmten Winkel federartig angelegter grosser gestreifter Prismen, welche bei erhöhter Wärme wieder schmelzen und öligflüssig werden.

(Schluss folgt.)

Bemerkungen über Copaivabalsam, von Vigne.

Copaivabalsam kommt zu uns aus Columbien, Brasilien, Peru, Cayenne, den Antillen. Von Mexico scheint keiner zu kommen. Der beste ist der von Maracaïbo und St. Martha, welcher in eichnen Fässern von 110—150 Kil., in grossen Flaschen (*dames-jeannes)*, in cylindrischen Blechbüchsen (*potiches)* u. s. w. zu uns kommt. Die *Potiches* enthalten etwa 6 Kil., sind an beiden Enden durch platte angelöthete Deckel verschlossen und der eine Deckel hat in der Mitte eine Oeffnung, welche durch ein aufgenietetes viereckiges Blechplättchen geschlossen wird. Diese Verpackungsart macht allerdings Verfälschungen sehr schwierig (abgesehen natürlich von solchen Zusätzen, die wohl gleich beim Einsammeln hinzukommen, z. B. Kreide, um freie Säure zu sättigen), aber der Balsam scheint sich in diesen Büchsen sehr zu verändern.

Der Verf. untersuchte Proben aus 12 Potiches — gleichzeitig von demselben Bezugsorte erhalten, — und fand keine der andern gleich. Auch durch Mischung aller entstand kein in Alkohol völlig lösliches Product. Geruch, Farbe, Consistenz waren bei allen verschieden. In den Büchsen, aus denen der Balsam klar ausfloss, hatten sich Krystalle abgesetzt, die durch Behandlung mit Fliesspapier weiss erhalten werden konnten; dagegen fand

sich in dem trüben Balsam kein solcher Absatz. Der trübe Balsam klärte sich beim Stehen nicht, in mässiger Wärme setzte er jedoch eine harzige, von den Krystallen verschiedene Substanz ab. Der klare Balsam löste sich fast ganz in Alkohol, der trübe allemal weniger, zuweilen fast gar nicht. Selbst durch Ammoniak kläite sich der trübste und in Alkohol unlöslichste Balsam nicht, während alle übrigen sich in Ammoniak klar auflösten. — Das krystallisirte Harz löste sich in heissem Alkohol reichlich auf, fiel aber beim Erkalten fast ganz wieder nieder; die Lösung reagirte sauer; dagegen zeigten weder der Balsam, noch das aus ihm natürlich abgesetzte Harz an sich saure Reaction.

Der Verf. untersuchte ferner 12 verschiedene Proben Copaivabalsams von St. Martha, der in Eichenfässern gekommen war. Auch sie waren alle verschieden, obgleich im Allgemeinen durchsichtiger und consistenter, als die vorigen. Mit der besten, völlig durchsichtigen, bernsteingelben, aromatisch riechenden Probe von flüssiger Terpentinconsistenz wurden folgende Versuche angestellt:

Mit $\frac{1}{20}$ *Magnesia usta* wurde er nach 24 St. wie ein dicker Gummischleim, nach 48 St. war er noch consistenter und erlangte später gute Pillenconsistenz. In gleichen Theilen Alkohol von 35° löste er sich nicht, gab aber damit ein milchiges Gemenge, welches sich bald in zwei Schichten trennte, von denen die obere nur wenig Copaiva enthielt. Alkohl von 40° wirkte bei + 15° in allen Verhältnissen auflösend. Ein Gemenge von $2\frac{1}{2}$ Balsam und 1 Ammoniak wurde bald durchsichtig und liess sich ohne Veränderung eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzen. Durch Kochen mit seinem 50fachen Gewichte W. verlor der Balsam die Hälfte seines Gewichts äther. Oel. Mit Aetzkali erhielt man eine Art von Emulsion, auf welcher bald der verseifte Balsam oben auf schwamm.

Von den übrigen Proben gab nur eine mit $\frac{1}{20}$ Magnesia eine gute Pillenmasse; zwei wurden etwas consistenter, aber nicht genug, drei verdickten sich anfangs etwas, wurden aber später wieder flüssig, vier endlich veränderten sich gar nicht und liessen die Magnesia wieder fallen. Mit Ammoniak gab die zweite Probe ebenfalls eine klare, beständige Verbindung, mit den beiden folgenden hatte die Verbindung weniger Beständigkeit, die fünfte und sechste wurden erst nach längerer Zeit klar, die übrigen blieben trübe. In Alkohol von 35° löste sich keine Probe vollständig. Alkohol von 40° löste die reineren vollkommen und in jedem Verhältnisse; die letzte Probe zeigte auch hier alsbald eine Trennung in zwei Schichten. Der Verlust an äther. Oel war bei den andern Proben ziemlich gleich. Die letzte verlor aber 70 statt 50 p. c. Man sieht, dass die Fähigkeiten, sich in Alkohol zu lösen, mit Magnesia consistent zu werden und mit Ammoniak eine dauer-

hafte Verbindung einzugehen, sich ziemlich parallel gehen. Diese Eigenschaften hängen aber offenbar von dem Gehalte an saurem Harze ab, daher denn auch die consistenteren Balsame sie vorzüglich zeigen.

Die letzte Probe, sehr angenehm riechend und sehr flüssig, fast ungefärbt und vollkommen durchsichtig, angeblich von Para, enthielt offenbar mehr äther. Oel und weniger Harz, als die andern. Man hatte sie wegen ihrer unvollkommenen Löslichkeit in Alkohol für verfälscht mit fettem Oele gehalten. Aber der Destillationsrückstand war trocken, also daran nicht zu denken. Bei längerer Aufbewahrung in einer schlecht verstopften Flasche färbte sich dieser Balsam etwas mehr und wurde löslicher in Alkohol und Ammoniak, ganz offenbar durch vollständigere Verharzung des Oeles.

Der Verf. untersuchte endlich zwei Balsamproben von Para, die als absichtlich verfälscht mit ranzigem Mandelöl galten. Sie lösten sich gut in Alkohol, verbanden sich aber schlecht mit Magnesia und Ammoniak. — Directe Versuche zeigten nun, dass man reinen Copaivabalsam mit 50 p. c. eines fetten Oels (Nussöl, Mandelöl) versetzen kann, ohne dass er aufhört, mit 2 Th. Alkohol eine klare Lösung zu geben. Erst nach 12—15 St. scheidet sich Oel ab; die Lösung wird aber durch Zusatz von etwas Balsam wieder klar. Alkoholüberschuss scheidet in jedem Falle das Oel ab.

Man sieht also, dass unter gewissen Bedingungen ein unverfälschter Balsam in Alkohol schwer- oder unlöslich, ein ziemlich verfälschter dagegen löslich sein kann. Am besten für Nachweisung fetter Oele würde wohl die Anwendung eines mit etwas Aetzkali versetzten Alkohols sei. (*J. de Ph.* 1842, *p.* 52—58).

Provostaye über die Krystallform der Weinsäure und Paraweins. und ihre Salze.

Wir theilen von diesen Untersuchungen des Verf. nur die allgemeinsten Resultate mit.

Weinsäure: Krystallform monoklinoëdrisch, schiefes rectanguläres Prisma, mit zwei Flächen zugeschärft und mit abgestumpften Seitenkanten. Zuweilen treten auch zwischen Zuschärfung und Seitenflächen kleine Flächen des negativen Octaëders auf. Das Achsenverhältniss ist: 1,2417 : 1 : 0,9741. Der Winkel, unter dem die schiefe Achse die rechtwinklige schneidet = 79° 43′.

Paraweinsäure: Krystallsystem triklinoëdrisch, schiefes rhombisches Prisma, durch Zuschärfung der Enden und Abstumpfung der Kanten man-

nichfach verändert. Es kommen Combinationen von sechs Hemiprismen, zwei Flächenpaaren, einem Vierteloctaëder und einer Basis vor. Achsenverhältniss 0,48434 : 1 : 0,80602; obere Winkel, welche die Achsen bilden: 120°, 96° 19′, 76° 5′.

Neutr. weins. Ammoniak: Krystallsystem monoklinoëdrisch, schiefe rectanguläre Prismen mit vielen abändernden Flächen. Achsenverhältniss 1,244 : 1 : 0,8684. Achsenwinkel 88° 9′.

Paraweins. Ammoniak: Krystallsystem rhombisch. Gerade rectanguläre Prismen mit zugeschärften Enden und abgestumpften Seitenkanten. Achsenlängen 0,5087 : 1 : 0,8466.

Aetherweinsaures Kali schiesst bei langsamer Verdunstung in geraden rectangulären Prismen (rhom. Syst.) an, deren Enden durch die kleinen Flächen eines Octaëders und die grossen eines horizontalen Prisma verändert, zwei der Seitenkanten aber abgestumpft sind. Diesen Abstumpfungsflächen (welche der kurzen Diagonale der Basis des Octaëders parallel laufen) parallel ist die Spaltbarkeit ausgezeichnet. Zwillingsbildungen häufig. Achsenverhältniss 0,47174 : 1 : 0,2879.

Aetherparaweins. Kali; an den durch Guérin erhaltenen schon sehr veränderten Krystallen liess sich nur sehen, dass sie wahrscheinlich monoklinoëdrisch sind, dass also dieses Salz dem vorigen nicht isomorph ist.

Saures weins. Ammoniak (rhomb. System), kleine gerade rectanguläre Prismen, durch Combination mit noch zwei vertikalen Prismen 12seitig geworden und durch die Flächen eines Octaëders und eines horizontalen Prisma geendigt. Achsenverhältniss 0,6932 : 1 : 0,7099.

Saures weinsaures Kali ist nach den von Brooke gemachten Winkelmessungen dem vorigen Salze isomorph.

Neutr. weins. Kali krystall. nur schwierig in kurzen Krystallen, welche gerade rectanguläre Prismen, mit zwei abgestumpften Seitenkanten, und durch die Flächen eines horizontalen Prisma an den Enden zugeschärft zu sein scheinen. Die Messungen zeigen aber, dass das Krystallsystem monoklinoëdrisch und die Krystalle daher durch verschiedene Combinationen veränderte rhombische Prismen sind; es erscheinen die oben als Zuschärfungsflächen genannten Flächen nun als die Flächen der Grundform. Achsenverhältniss 1,0085 : 1 : 0,40212. Achsenwinkel 75° 12′.

Weins. Kalk-Ammoniak, dem vorigen ganz isomorph. Die grosse Veränderlichkeit der Krystalle erschwert jede Messung sehr.

Neutr. weins. Natron, bildet kleine, unzweifelhaft dem rhombischen Systeme angehörige, gerade rectanguläre Prismen mit abgestumpften Seitenkanten und zwei Zuschärfungsflächen. Achsenverhältniss 0,3366 : 1 : 0,7696.

Weins. Antimonoxyd-Ammoniak bildet sehr deutliche, tetraederähnliche Krystalle mit glänzenden Flächen; in der That sind es aber Combinationen eines stumpferen und eines spitzeren Rhombenoctaëders und der geraden Endfläche. Achsenverhältniss des stumpfen Octaëders 1,0801 : 1 : 0,8923.

Weins. Antimonoxyd-Kali hat ganz dieselbe Krystallform.

Paraweins. Antimonoxyd-Kali, meist kleine zusammengehäufte Krystalle; gerade vierseitige Prismen des rhombischen Systems durch ein Rhombenoctaëder vierflächig zugespitzt. Achsenverhältniss 1,074 : 1 : 0,9217.

Weins. Antimonoxyd-Natron, wenig glänzende Krystalle, gerade vierseitige Prismen mit abgestumpften Seitenkanten, zweiflächig zugeschärft, aber die Zuschärfung durch die gerade Endfläche wieder etwas abgestumpft. Achsenverhältniss 1,08 : 1 : 0,9217. *(Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. III. p. 129—150).*

Unterscheidung der Arsenikanflüge von ähnlichen nach Pettenkofer.

Der Verf. wendet, wenn er sich der Marsh'schen Methode zu Erkennung des Arsens bedient, auch vorzugsweise den ringähnlichen Metallanflug in der Glasröhre an und hält die Erzeugung eines Beschlags auf einer kalten Porzellanplatte für ganz überflüssig. Mit dem erhaltenen metallischen Ringe stellte er folgende Versuche an:

Er befestigte die Röhre auf ein Fläschchen, aus welchem Schwefelwasserstoffgas entwickelt wurde. Als man den Theil der Röhre, wo der Beschlag sass, mit der Weingeistflamme erhitzte, verwandelte sich der schwarze Metallring in schön gelbe Dämpfe, die sich gleich wieder ringförmig um die Röhre etwas weiter nach vorn ansetzten. Es hatte sich das schönste und reinste Schwefelarsenik (*Operment*) auf trockenem Wege gebildet.

Ein Beschlag, von Antimon herrührend, wird, auf dieselbe Weise mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, schön kermesroth, indem sich amorphes Schwefelantimon bildet. Ausser der Farbe, die bei ihrer auffallenden Verschiedenheit allein hinreichen würde, unterscheidet sich der Antimonbeschlag noch dadurch vom Arsenik, dass sich der Kermes fast nur bildet, wenn man mit dem Löthrohre erhitzt, während das Schwefelarsenik sich schon in der blossen Weingeistflamme erzeugt (obwohl es auch hier besser ist, das Löthrohr zu Hülfe zu nehmen); — ferner wird der rothe Kermesbeschlag durch längeres gelindes Erhitzen fast ganz grau, indem er dabei aus dem amorphen in das krystallinische Schwefelantimon übergeht. —

Da Schwefelarsenik viel flüchtiger als Schwefelantimon ist, so kann man durch blosses Erwärmen trefflich beide von einander trennen, falls Antimon- und Arsenik-Wasserstoff zu gleicher Zeit entwickelt werden. Das Operment setzt sich jederzeit ganz deutlich an den Enden des Beschlages nach vor- und rückwärts an, und in der Mitte bleibt das Antimon.

Ein Kohlenwasserstoffgas aus 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Alkohol setzte beim Glühen einen schönen metallähnlichen Ring in der Röhre an, der aber beim zweiten Glühen in Schwefelwasserstoff seine Farbe nicht änderte, sich auch nicht mehr verflüchtigte.

Eben so verhält sich der schwache Ring, der sich anlegt, wenn phosphorig- und schwefligsaures Ammoniak mit einem Tropfen Terpenthinöl in den MARSH'schen Apparat gebracht wird. Wird Arsenik zugleich im Beschlage abgesetzt, so erhebt es sich beim Glühen in Schwefelwasserstoffgas als Operment, mit Hinterlassung des schwarzen Ringes. —

Wenn ein Stückchen Phosphor in den Apparat gebracht wird, so legt sich beim Glühen des entwickelten Gases ein ochergelber Ring um die Röhre, welcher in Schwefelwasserstoff geglüht weiss wird, wenig flüchtig ist, woraus man vielleicht auf eine flüchtige Verbindung des Phosphors mit Zink schliessen könnte. Hierbei geht auch eine Phosphorverbindung (Phosphorwasserstoff?) über, welche deutlich an der grünen Flamme sich kund giebt, und auch nach dem Verbrennen als Phosphoisäure und phosphorige Säure aufgefangen werden kann.

P. hat das Verfahren mit Schwefelwasserstoff auf trockenem Wege auch angewendet, um Antimonpräparate auf Arsenik zu prüfen, und fand alle officinellen, mit Ausnahme von Brechweinstein und Algarothpulver, arsenikhaltig (was schon aus dem natürlichen Vorkommen des Antimons sich erklärt).

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich Arsenikringe durch Schwefelwasserstoff auf trockenem Wege ganz augenfällig von allen übrigen ähnlichen bis jetzt bekannten unterscheiden lassen. Arsenikringe, so dünn, dass sie dem Auge kaum bemerkbar sind, werden in Schwefelwasserstoff erhitzt, mit schön gelber Farbe deutlich sichtbar, da sie durch Aufnahme von $1\frac{1}{2}$ Aequivalenten Schwefel bedeutend an Körper gewinnen. Jedoch darf man über die Farbe nicht eher ein Urtheil fällen, bis die Röhre erkaltet ist. Denn wenn das Schwefelwasserstoffgas sehr lange und stark erhitzt wird, so setzt sich die graulich weisse Schwefelmilch nach und nach in Tröpfchen zusammen, die flüssig schwefelgelb aussehen, aber nach dem Erkalten wieder graulich werden, und sich auffallend von dem Operment unterscheiden. Uebrigens lässt sich eine solche Absetzung des Schwefels durch nur mässiges und nicht zu langes Erhitzen leicht verhindern. Dann löst sich der Schwefel auch nicht im Ammoniak gleich dem Operment, welches davon leicht aufge-

löst wird, aus der Röhre gewaschen werden, und durch eine Säure — (am besten Essigsäure, falls man die Flüssigkeit concentriren oder ganz verdampfen will) auch auf nassem Wege wieder dargestellt werden kann. Das so erhaltene Schwefelarsenik, mit Königswasser aufgelöst, kann neuerdings in den Marsh'schen Apparat gegeben, und das zweite Mal auf Porzellainscherben in der Flamme aufgesammelt werden. Diesen Beschlag kann man dann erhitzen, um auch den Knoblauchgeruch wahrzunehmen. *(B. R. XXVI. p.* 289—307*)*.

Chemische Untersuchung der *Rad. Ononidis spinosae*, von Hugo Reinsch.

Eine auf die gewöhnliche Weise ausgeführte Untersuchung dieser bekannten Wurzel lieferte in 1000 Theilen: 120 Wasser, 442 Faser, 42 Gummi, 10 Eiweiss, 20 pflanzens. Salze, 124 Stärkmehl, 8 durch Gerbstoff fällbaren Bitterstoff, 12 bittersüssen, durch Schwefelsäure fällbaren Stoff *(Ononid* s. unten*)*, Spuren ätherischen Oels, 9 schillerstoffhaltiges fettes Oel, 8 in Aether lösliches Harz, 2 wachsartige Substanz, 13 in kaltem Weingeist lösliches sprödes Harz, 7 krystallisirbarer, in kochendem Alkohol löslicher Stoff (*Ononin* s. unten), 178 durch Kalilauge ausgezogene stärkemehlhaltige Substanz. Die Asche betrug 56,5 *pro mille* und bestand aus 33,0 unlösl. sandig-kohligen Rückstande, 6,8 Thonerde (mit Eisen u. Mangan) 4,8 kohlens. Magnesia, 5,0 kohlens. Kalk, 6,9 kohlens. Kali u. Spuren von schwefels. Kalk, schwefels. Kali und Chlorkalium.

Ononin. Bildet geschmacklose, schmelzbare, fast ohne Zersetzung flüchtige, leicht verbrennliche, in Wasser gar nicht, in Aether wenig, in kaltem Alkohol mehr, in heissem Alkohol sehr gut lösliche Nadeln.

*Ononid**. Um diesen Stoff genauer kennen zu lernen und quantitativ zu bestimmen, wurden 2000 Gr. feinzerschnittener Wurzeln mit kaltem Wasser übergossen, zum Kochen erhitzt. Das Auskochen wurde mehrmals wiederholt, bis die Wurzel erschöpft zu sein schien. Das Decoct war nach 12stündiger Ruhe ziemlich klar, es wurde mit Schwefelsäure, die zuvor mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt worden war, so lange vermischt, als eine Trübung entstand, und hierauf der Ruhe einige Tage lang überlassen. Während dieser Zeit hatte sich der Präcipitat zum Theil als ein hellbraunes

* Diese Endung schlägt der Verf. für alle mehr negative Pflanzenstoffe vor, z. B. Glycyrrhizid, Gallid, Katechid u. s. w.

Pulver abgesetzt, zum Theil war er aber noch in der Flüssigkeit suspendirt, und konnte durch Filtration nicht getrennt werden, da er mit jener durch das Filtrum ging, erst nach Verlauf von 10—12 Tagen hatte er sich grösstentheils abgesetzt. Der schwefelsaure Stoff der Ononis wurde in Alkohol gelöst, mit kohlensaurem Kali neutralisirt und von dem Präcipitate der Salze, so wie von etwas gefälltem Pflanzeneiweisse, abfiltrirt. Die alkoholische Lösung wird nicht von Wasser getrübt, obgleich der Stoff in jenem leicht löslich ist. Aus der mit Wasser vermischten Lösung wird er wieder unverändert von Schwefelsäure niedergeschlagen. Wenn man die Lösung abdampft und der Ruhe überlässt, so setzt sich der reine Stoff in gallertartigen, gelbbraunen, durchsichtigen Klümpchen ab. Er reagirt — auf diese Weise bereitet — neutral, ob er gleich wahrscheinlich sauer ist, da die Ausziehung desselben mit Alkohol immer sauer reagirt. Er besitzt im Anfange einen stark bittern Geschmack, nach Verlauf einiger Minuten verwandelt sich dieser aber in einen süssen, der oft stundenlang anhält, und die Speicheldrüsen zu beständiger Speichelabsonderung reizt. Löst man den auf diese Weise bereiteten Stoff in Wasser auf, so scheidet sich ein weisses körniges Pulver ab, welches nichts anderes ist, als jene oben beschriebene wachsartige Substanz. Die nun als rein zu betrachtende Lösung des Stoffes wurde von Schwefelsäure reichlich weiss gefällt; mit essigsaurem Blei entstand ein weisser, flockiger, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ein schmutzig-weisser, mit salpetersaurem Silber ein graulicher, mit essigsaurem Kupfer ein grünblauer, und mit zweifach chromsaurem Kali ein gelblichweisser Präcipitat. Brechweinsteinlösung und Galläpfeltinctur reagirten nicht.

Der schwefelsaure Stoff ist klebend, hellbraun, trocknet aber nach und nach zu einer klaren, rothbraunen spröden Masse ein, die adstringirend, hintennach aber süsslich schmeckt; im Wasser, selbst in kochendem ist diese Verbindung nur wenig löslich.

Wird die Lösung des reinen Stoffes zur Trockne abgedampft, so bleibt eine dunkelgelbe, klare, spröde, gesprungene Masse zurück; im Platinlöffel erhitzt, schmilzt sie, stösst saure Dämpfe aus, bläht sich sehr stark auf, verbrennt mit stark russender Flamme, und hinterlässt eine sehr voluminöse schwer verbrennliche Kohle.

Diese Verhältnisse beweisen hinlänglich, dass dieser Stoff der Ononis ganz analog mit dem Glycyrrhizin sei, von welchem er sich nur durch seinen anfänglich bitteren Geschmack unterscheidet. *(B. R. XXVI. p. 12—31)*.

Neue Resultate über die Ausdehnung der Gasarten durch die Wärme, von Magnus und Regnault.

Die so wichtige, durch Rudberg's neuere Angaben über die Ausdehnung der Luft (= 0,3646) wieder lebhaft angeregte Frage über die wahren Ausdehnungs-Coëfficienten der Gasarten ist kürzlich gleichzeitig von Magnus und von Regnault einer ausführlichen Untersuchung unterworfen worden. Indem wir die Mittheilung der von beiden Gelehrten bei ihren Untersuchungen angewendeten Methode und Apparate auf eine gelegnere Zeit aufsparen, theilen wir wenigstens die Endresultate vorläufig mit. In Bezug auf die Luft sind beide durch viele genaue Versuche zu demselben Resultate gelangt und es fällt daher der Ausdehnungscoëfficient der atmosph. Luft etwas grösser aus, als nach Rudberg. Auch in Bezug auf die Kohlensäure stimmen beide gut überein. Weniger dagegen in Bezug auf Wasserstoff und schweflige Säure. Andere Gase hat nur Regnault untersucht.

Name der Gase.	Ausdehnung von 1 — 100° C.	
	Magnus.	Regnault.
	Mittel aus allen Versuchen.	
Atmosph. Luft.	0,366508	0,3665
Kohlensäure	0,369087	0,36896
Wasserstoff	0,365659	0,36678
schweflige Säure	0,385618	0,36696
Stickstoff	—	0,36682
Stickstoffoxydul	—	0,36763
Kohlenoxyd	—	0,36667
Cyangas	—	0,36821
Salzsäuregas	—	0,36812

(Magnus in Pogg. Ann. LV. p. 1 — 27. Regnault in Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. IV. p. 5 — 63; auch in Pogg. Ann. LV. Heft 3 und 4).

Kleinere Mittheilungen.

Bereitung arsenikfreien Eisenoxydhydrats. Nach Legrip soll man den arsenikhaltigen Eisenvitriol in Wasser lösen, mit Schwefelwasserstoffgas behandeln, wobei sich Schwefel und Schwefelarsen absetzt und das Eisenoxydul in Oxyd übergeht, dann erhitzen, filtriren und aus der Lösung das Eisenoxydhydrat wie gewöhnlich fällen. Soubeiran äussert sich beifällig über die Methode, die wir nur darum erwähnen, weil darin dem Schwefelwasserstoffe, der früher wohl als Reductionsmittel bekannt war, eine oxydirende Eigenschaft zugeschrieben wird!! *(J. d. Ph. 1842. p. 62).*

Syrupus et cerevisia ferr. carbon. LEISTNER pulverisirt ana 6 Th. reines schwefels. Eisenoxydul und kohlensäuerl. Kali, reibt sie mit etwas Wasser zusammen, setzt dann 250 Th. Zuckersyrup, 0,5 Th. *Gummi arabic.* und 6 Th. *Tinct cart. aurant.* hinzu. Der so erhaltene Syrup enthält gerade 1 p. c. (eigentlich nur 0,92) seines Gewichts kohlens. Eisenoxydul. — Ein eisenhaltiges Bier erhält man, wenn man kohlens. Eisenoxydul bis zur Sättigung in kohlens. Wasser auflöst und von dieser Lösung jeder Flasche Bier 50 Grm. zusetzt. Das Bier hält sich lange, ohne etwas abzusetzen. — MOUCHON hat ebenfalls einen Syrup angegeben, der aber ana 5 Th. Eisenvitriol und kohlens. Kali auf 250 Syrup ohne weitere Zusätze enthält, daher 0,85 p. c. kohlens. Eisenoxydul. Nähme man ana 6,5 Th. der Salze auf 250 Syrup, so würde der Gehalt gerade 1 p. c. kohlensaures Eisenoxydul betragen. Diese Syrupe enthalten einen Ueberschuss von kohlens. Kali, sind also den BLAUD'schen Pillen analog. Ein den VALLET-schen Pillen analoges Präparat erhielt man durch Verminderung des kohlens. Kali um die Hälfte. Uebrigens nehmen sich die Syrupe weit weniger angenehm, als die Pillen. (*J. d. Ph.* 1842, *S.* 122—124).

Bereitung der Bouillontafeln nach CADET de GASSICOURT. Man hacke 6 Kil. von Fett befreites Rindfleisch klein, zerreibe es in einem marmornen Mörser mit hinreichendem W., presse aus und wiederhole diess zur Erschöpfung des Fleisches. Die vereinigte Flüssigkeit koche man einige Augenblicke, seihe sie durch und dampfe bis zu ½ Litre ein. Nun nimmt man 6 Kalbfüsse, 6 geröstete Zwiebeln, eben so viel Gewürznelken, Mohrrüben, Sellerie u. s. w., wiegt alles klein, kocht es mit der gehörigen Quantität W. in einem verschlossenen Topfe, passirt das Decoct durch, entfernt das Fett, klärt dann durch zwei Eiweisse, passirt und dampft auf ¾ ein. Dann setzt man einen aus 600 Gr. *Gummi arab.* und eben so viel W. bereiteten Schleim zu, dampft weiter ab, setzt dann den concentrirten Fleischsaft zu und setzt das Abdampfen fort, bis man in Formen ausgiessen kann. Man giesst Tabletten, die getrocknet 15 Gr. wiegen und dann jede mit 250 Gr. Wasser und 1 Gr. Salz eine Tasse Bouillon liefert. (*J. d. Ph.* 1842. *p* 124).

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

20. August 1842. №. 36.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Untersuchung der *Radix Angelicae*, von Buchner jun.

(Schluss.)

Der Geruch der Angelicasäure ist stark; zum Theil an den der Baldriansäure und zum Theil an den der Essigsäure erinnernd. Eben so ausgezeichnet ist ihr Geschmack, nämlich sehr sauer und zugleich brennend, wie jener der eisartigen Essigsäure.

Mit den Alkalien und den alkalischen Erden bildet die Angelicasäure auflösliche Verbindungen, welche in den Auflösungen des Silbers und des Bleies weisse Niederschläge hervorbringen, die aber in einer grössern Menge Wassers sich ebenfalls vollständig auflösen. Die Verbindung mit Silberoxyd scheidet nach einiger Zeit reducirtes Silber als schwarzes Pulver aus. Kupferlösung erzeugt mit den angelicasauren Alkalien eine bläulichweisse Trübung, die bei grösserer Verdünnung wieder verschwindet; Quecksilberchlorid verändert sie nicht, aber salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt damit einen weissen, schnell ins Graue sich umändernden Niederschlag, während das baldriansaure Quecksilberoxydul weiss bleibt. In einer Auflösung des Eisenchlorids bringen die angelicasauren Alkalien einen fleischfarbigen Niederschlag hervor, der vom benzoësauren Eisenchlorid kaum zu unterscheiden ist. Das baldriansaure Eisenoxyd fällt braunroth nieder, und löst sich auf Zusatz von Wasser wieder auf, was das angelicasaure Eisenoxyd nicht thut.

Die Angelicasäure kann nicht wie die Baldriansäure durch blosse Destillation der Wurzel mit Wasser schon im freien Zustande erhalten werden, denn das wässerige Destillat der Angelica reagirt nicht oder kaum sauer, und enthält, wie schon angeführt, ein neutrales ätherisches Oel. Dieses Angelicaöl scheint mithin ebenfalls eine Verbindung einer flüchtigen Säure mit einem basischen ätherischen Oele, welches aus dem Angelicabalsam durch Destillation mit Kali erhalten wurde, zu sein, wie das Baldrianöl, das Nelkenöl u. s. w.

Angelicawachs. Es setzt sich aus dem mit Aetzkalilauge behandelten Angelicabalsam allmälig ab, wenn man die alkalische Masse nach Austreibung des ätherischen Oeles wieder mit Wasser verdünnt hat, und kann rein erhalten werden, wenn man es auf einem Filtrum sammelt, mit Wasser auswäscht, dann ein- oder zweimal in kochendem Alkohol löst, die Lösung heiss filtrirt und das nach dem Erkalten und theilweisen Verdunsten des Alkohols ausgeschiedene Wachs, nachdem man es auf einem Filtrum gesammelt hat, zwischen Fliesspapier presst und trocknet. Es ist weiss oder beinahe weiss, löst sich sowohl in Alkohol als auch in Aether viel leichter auf als Bienenwachs, und scheidet sich aus diesen Auflösungen beim Erkalten und beim weitern Verdunsten theils in Flocken, theils in warzenförmigen Anhäufungen aus. Es ist geruch- und geschmacklos, von etwas weicherer Consistenz als gewöhnliches Wachs, schmilzt leicht und verbrennt beim stärkeren Erhitzen mit einem etwas andern Geruche als Bienenwachs, jedoch ohne Russ. In alkalischen Flüssigkeiten löst es sich nicht merklich auf, sondern schwimmt, wenn man es z. B. mit Kalilauge kocht, schmelzend auf derselben.

Angelicin. Die beste Bereitungsart gründet sich auf die Eigenschaft des Angelicins, in einem Ueberschusse von Kali auflöslich zu sein, aus dieser Auflösung aber durch Kohlensäure in Freiheit gesetzt zu werden. Deshalb kann man auch die alkalische Flüssigkeit abdampfen, und die Masse mit Alkohol behandeln, welcher die Verbindung des Angelicins mit Kali, so wie das angelicasaure Kali auflöst. Wenn man in diese alkoholische Auflösung Kohlensäure strömen lässt, so wird nur die Verbindung des Angelicins mit Kali zersetzt und doppeltkohlensaures Kali als krystallinisches Pulver ausgeschieden. Wird die hierauf filtrirte Flüssigkeit abgedampft und mit Aether behandelt, so löst dieser das Angelicin auf, und hinterlässt es beim Verdunsten zum Theil in feinen Prismen, zum Theil als amorphe Masse.

Durch Wiederauflösen in Alkohol und Umkrystallisiren kann das Angelicin leicht rein und weiss erhalten werden. Es ist auch in Aether, aber nicht in Wasser löslich. Es ist geruchlos; sein Geschmack ist anfangs unbedeutend, aber später andauernd brennend und gewürzhaft. Mit einer Auf-

lösung von Aetzkali gekocht, schmelzen die Krystalle, und lösen sich in geringer Menge darin auf. Der nicht aufgelöste Theil schwimmt oberhalb der Flüssigkeit als röthliche ölähnliche Tropfen, die beim Erkalten zu einer weissen Masse erstarren. Der aufgelöste Antheil kann schon durch einen Strom kohlensauren Gases, noch schneller aber durch andere Säuren als weisse Flocken aus seiner alkalischen Verbindung abgeschieden werden. In einer Glasröhre erhitzt, schmilzt das Angelicin leicht; eine wirkliche Verflüchtigung kann dabei nicht wahrgenommen werden, sondern die schmelzende Masse zieht sich nur etwas längs den Gefässwandungen hinauf, dort beim Erkalten erstarrend. In einem Platinlöffel erhitzt, verbrennt das Angelicin bald nach dem Schmelzen mit russender Flamme, und hinterlässt nur eine Spur von Asche.

Es scheint zwischen dem Angelicin und dem oben beschriebenen Angelicawachse eine enge Beziehung zu bestehen. Während man nämlich bei der Behandlung einer frischen Wurzel beinahe kein Wachs und nur Angelicin aufzufinden im Stande war, konnte man aus einer alten Wurzel nur mit Mühe Spuren des Angelicins, dafür aber eine auffallend grosse Menge der wachsartigen Substanz bekommen.

Angelica-Bitterstoff. Derselbe findet sich in dem in Wasser löslichen Theile des alkoholischen Extracts, aus welchem der krystallisirbare Zucker durch die Krystallisation ausgeschieden ist. Die Aepfelsäure und der eisengrünende Gerbestoff können daraus durch Bleiessig gefällt werden; wird die vom gelblichen Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas vom Bleiüberschusse befreit, abgedampft, und die Masse mit starkem Alkohol behandelt, so löst dieser den Bitterstoff auf. Es ist indessen klar, dass er auf diese Weise von Schleimzucker nicht ganz befreit werden kann.

Dieser zuckerhaltige Bitterstoff stellt eine amorphe, gelbliche und durchscheinende Masse dar, von starkem und andauernd bitterm, zugleich aber auch süsslichem Geschmacke. Er zieht nach und nach Feuchtigkeit an, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht aber in Aether auf. In der wässerigen Auflösung bringen Ammoniak und kohlensaures Natron keine Veränderung hervor. Quecksilberchlorid und Gerbesäure bewirken nur leichte Trübungen und Niederschläge.

Wenn man den Bleiniederschlag in Wasser zertheilt, und in dieses Schwefelwasserstoffgas leitet, so hat man in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit, welche einen säuerlichherben Geschmack besitzt, den eisengrünenden Gerbestoff und die Aepfelsäure. Die letztere kann von ersterem durch längeres Kochen der Flüssigkeit in einem offenen Gefässe, wodurch sich der eisengrünende Gerbestoff nach und nach in eine braune unlösliche Substanz

verwandelt, Abdampfen und Schütteln der schmierigen Masse mit Aether, welche die Aepfelsäure beinahe rein auflöst, geschieden werden.

Ueber die Angelica-Präparate. Die Wirkung der Angelicawurzel lässt sich im Allgemeinen als eine doppelte, eine anhaltend excitirende und zugleich eine tonische bezeichnen. Es ist wohl klar, dass die Angelica ihre excitirende Wirkung einigen Bestandtheilen des Balsams, namentlich dem darin vorhandenen ätherischen Oele, dem Angelicin und auch der Angelicasäure, die tonische aber dem Bitterstoffe und wohl auch dem eisengrünenden Gerbestoffe verdanke.

Das ätherische Oel, ein destillirtes Wasser, der Angelicaspiritus, ein mit Aether bereitetes Extract, endlich das reine Angelicin und die Angelicasäure werden vorzugsweise von excitirender Wirkung sein.

Das ätherische Oel ist nicht allein leicht darzustellen, es verharzt sich gern und wird, wie es scheint, unter dem oxydirenden Einflusse der Luft nach und nach in andere den Angelicabalsam mitbildende Stoffe umgewandelt.

Das destillirte Angelicawasser hat einen starken Angelicageruch und einen beissend aromatischen Geschmack, allein die feine Zertheilung, in welcher das ätherische Oel darin vorhanden, bewirkt eine noch schnellere Verharzung desselben.

Ein über die Angelicawurzel gezogener Spiritus nimmt bei der geringen Flüchtigkeit des ätherischen Oeles nur Spuren des letztern mit; er hat daher nur einen sehr schwachen Angelicageruch und Geschmack.

Ein ätherisches Angelicaextract besteht beinahe nur aus Angelicabalsam, und hat sicherlich, wie sein Geruch und Geschmack es andeuten, eine kräftige und andauernd excitirende Wirkung. In Pillenform möchte es am passendsten angewendet werden. Eine ätherische Tinctur ist nur als eine Auflösung dieses Extracts in Aether anzusehen.

Die Darstellung des reinen Angelicins ist umständlich und die dabei erhaltene Menge sehr gering. Als Arzneimittel wird es leicht entbehrt und durch den Angelicabalsam oder das ätherische Extract ersetzt werden können; indessen möchte sein genaueres pharmakodynamisches Studium doch anzurathen sein. Das Letztere gilt besonders von der Angelicasäure, deren heftig brennende und erregende, aber flüchtig wieder verschwindende Wirkung auf die Zunge sie vor den übrigen Bestandtheilen der Angelica auszeichnend, auf eine analoge Wirkung auf die Schleimhäute des Magens und der Gedärme hindeutet und die Aufmerksamkeit der Therapeuten in hohem Grade verdient. In der That bringt diese Säure, wenn man etwas davon verschluckt, oder von ihrer Auflösung trinkt, im Schlunde und im Magen ein brennendes, erwärmendes Gefühl hervor; welches aber bald aufhört, und nur einen vermehrten Appetit hinterlässt.

Die tonische Wirkung allein wird man von der Angelicawurzel wohl nicht verlangen, weil eine solche von vielen anderen Arzneikörpern auf eine reinere und bessere Weise dargeboten wird. Allein eine besondere Achtung verdient die tonische und excitirende Wirkung zugleich, welche einige Angelicapräparate, bald die eine, bald die andere vorwaltend, in sich vereinigen.

Zu den zweckmässigsten Angelicapräparaten, welche allen Bitterstoff und eisengrünenden Gerbestoff neben einer, für den Geschmack angemessenen nicht zu grossen Menge des Angelicabalsams enthalten, gehört ein heiss bereiteter, wässeriger und weiniger Aufguss. Das Wasser löst zwar wenig oder nichts vom Angelicabalsam auf, allein durch die Einwirkung des heissen Wassers auf die Wurzel schmilzt der Balsam in den Gefässen, ein Theil davon wird durch den damit vermengten und sich auflösenden Zucker etc. emporgerissen, und bleibt nach dem Erkalten und Coliren des Aufgusses mit Hülfe des gummigen Extractivstoffes und des aufgelösten Stärkemehls fein zertheilt in der etwas trüben Flüssigkeit. Daher darf ein solcher Aufguss nicht filtrirt werden, weil sonst der in die Flüssigkeit eingemengte Balsam auf dem Filtrum zurückbleiben und das Infusum an Wirksamkeit verlieren würde. Dasselbe gilt von einer mit Wein bereiteten Infusion.

Ein mit höchst rectificirtem Weingeiste bereitetes Angelicaextract scheidet sich beim Abdampfen bis zur Syrupdicke, wie schon erwähnt, in zwei ungleichartige Schichten. Bei dickerer Consistenz wird der darin enthaltene Zucker krystallinisch, und die krystallinischen Körner häufen sich klumpenweise zusammen, wodurch ebenfalls ein ungleichartiges, den Balsam nicht in gehöriger Zertheilung haltendes Extract entsteht. Aus diesem Grunde wohl haben die meisten Pharmakopöen zur Bereitung eines weingeistigen Angelicaextracts die Anwendung eines wässerigen Weingeistes vorgeschrieben. Die *Pharmacopoea Borussica* lässt die Wurzel zuerst mit rectificirtem Weingeiste, dann mit heissem Wasser ausziehen. Zu dem durch Abdampfen concentrirten wässerigen Auszug lässt sie ebenfalls Weingeist hinzusetzen, damit die gummigen Theile präcipitirt werden, endlich lässt sie die vereinigten und filtrirten weingeistigen Flüssigkeiten vermischen und zur Extractdicke abdampfen. Es ist klar, dass dieses Verfahren nicht zweckmässig ist, weil man dadurch etwas mit Wasser auszieht, was nachher doch wieder mit Weingeist präcipitirt werden soll. Eine bessere und einfachere Vorschrift hat die *Pharmacopoea Bavarica* gegeben. Nach dieser wird die Wurzel sogleich mit einem Gemisch von 8 Theilen rectificirten Weingeists und 18 Theilen Wassers ausgezogen, vom geklärten Auszuge der Weingeist abdestillirt, und jener dann eingedampft. Doch besser ist Dr. Mohr's Vorschrift (*Pharmacopoea universalis*), durch welche verhindert wird, dass keine zu geringe Menge des Balsams und ein zu grosser Theil des unwirksamen gummigen Extractiv-

stoffes aufgelöst werde. Er schlägt vor, die Wurzel zuerst mit rectificirtem Weingeiste, dann mit reinem Gemisch von gleichen Theilen rectificirten Weingeistes und Wassers auszuziehen, von den ausgepressten und filtrirten Flüssigkeiten den Weingeist abzudestilliren und den Rückstand im Wasserbade zur gehörigen Consistenz einzudampfen, wodurch ein Extract von starkem balsamischen Geruche, balsamisch-scharfem und zugleich kühlendem Geschmacke, welches mit Wasser eine trübe Auflösung giebt, erhalten wird. Die Anwendung eines mit Wasser vermischten Weingeistes zur zweiten Ausziehung hat zum Zwecke, etwas von den gummigen Theilen mit aufzulösen und in das Extract zu bekommen. Durch diese wird beim Auflösen des Extracts in Wasser der ölig harzige Balsam zwar nicht aufgelöst, aber er kann dadurch in gleichmässiger Suspension erhalten werden, so dass eine solche Auflösung ein trübes, milchiges Gemisch, eine Art Emulsion darstellt.

Zur Bereitung einer weingeistigen Angelicatinctur kann höchst rectificirter Weingeist genommen werden, damit sich aller Balsam aus der Wurzel auflöse. Ausserdem enthält sie, wie aus der Analyse hervorgeht, den Bitterstoff, den eisengrünenden Gerbestoff, freie Aepfelsäure und eine grosse Menge Zuckers. Damit von letzterm nichts herauskrystallisire, soll die Tinctur nicht zu concentrirt sein. *(B. R. XXVI. p.* 145—178).

Ueber das reine Cerium und einige seiner Verbindungen, von Beringer.

Die Entdeckung des Lanthans hat eine wiederholte Untersuchung des Ceriums nöthig gemacht. Der Verf. hat sich derselben unterzogen und gefunden, dass das Atomgewicht des lanthanfreien Ceriums aus dem Chlorür zu 576,97, aus dem Sulfür zu 576,69, aus dem schwefels. Oxydul zu 577,24 sich ergiebt, also im Mittel zu 577,0.

Ein Theil des den Versuchen zu Grunde liegenden Ceroxyds wurde folgendermaassen dargestellt: Der gepulverte Cerit wurde mit Königswasser erhitzt, die erhaltene Lösung zur Abscheidung der Kieselerde zur Trockne verdunstet, die Masse wieder in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoffgas Kupfer und Wismuth gefällt. Zur Abscheidung des Eisens wurde hierauf die Lösung mit Chlor behandelt, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit essigsaurem Natron versetzt und gekocht. Das gefällte Eisenoxyd wurde abfiltrirt und das Ceroxydul dann durch überschüssig zugesetztes Ammoniak gefällt, wobei Kalkerde und Kobaltoxyd aufgelöst blieben. Der

Niederschlag wurde rasch abfiltrirt und ausgewaschen. Nach dem Trocknen lieferte er ein dunkel zimmtbraunes Oxyd, welches zur Ausziehung des Lanthanoxyds mehrere Tage lang mit sehr verdünnter Salpetersäure macerirt und nachher gut ausgewaschen wurde. Es löste sich leicht und vollständig in Chlorwasserstoffsäure auf.

Da das Mineral, um durch Königswasser vollständig zerlegt zu werden, höchst fein gepulvert und wiederholt mit neuer Säure behandelt werden muss, so schien es vortheilhafter, die Ausschliessung durch concentrirte Schwefelsäure zu bewirken. Es ist hierbei nöthig, dass die Säure gleich anfangs im grossen Ueberschusse zugesetzt werde; denn nimmt man nur so viel, dass das gepulverte Mineral damit angerührt, einen dicken Brei bildet, so erstarrt dieser nach wenigen Minuten unter starker Erhitzung zu einer steinharten Masse, die sich nur sehr schwierig wieder in Wasser aufweichen lässt. Nach mehrstündigem Erhitzen mit der Säure ist das Mineral vollständig zersetzt; man lässt erkalten, und zieht die schwefelsauren Salze mit Wasser aus. Wärme muss hierbei vermieden werden. Die schwefelsaure Lösung wurde, ohne vorher neutralisirt zu sein, mit schwefelsaurem Kali in der Kälte gesättigt, die gebildeten Kalidoppelsalze wurden abfiltrirt und mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen. Nun wurde das Gemenge theils mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen und dann mit Wasser ausgelaugt, oder es wurde, innig mit Kohle gemengt, einer heftigen Weissglühhitze ausgesetzt, das Schwefelkalium mit Wasser ausgelaugt und das Cer-Lanthan-Sulfuret in verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Durch Verdunsten, Glühen des Salzes und Behandeln des Oxyds mit verdünnter Salpetersäure wurde das Ceroxyd von Lanthanoxyd befreit.

Cerium. Es wurde lanthanfreies Ceroxyd, mit einer berechneten Menge Kohle vermischt, in einem Kohlentiegel eine Stunde lang dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt. Das Oxyd zeigte keine Spur von Reduction, erschien aber unter dem Mikroskop zu durchscheinenden gelblichen Theilchen zusammengesintert.

Man befolgte nun die gewöhnliche Methode, aus wasserfreiem Chlormetalle mittels Kalium oder Natrium das Cermetall zu erhalten. Das wasserfreie Chlorcerium bereitete man so, dass eine Chlorceriumlösung mit Salmiak versetzt, zur Trockne verdampft, und durch Erhitzen der Salmiak verjagt wurde. Die Verflüchtigung desselben geschieht am besten in einem sauerstofffreien Gase Man erhitzte das Gemenge in einer Glasröhre, während man einen raschen Strom von trocknem Chlorgas durchleitete. Das zurückgebliebene halb geschmolzene Cerchlorür löste sich vollkommen in Wasser, war also frei von basischem Salze. Die Einwirkung des Kaliums oder Natriums auf das wasserfreie Chlorür ist, wenigstens bei Anwendung des letzteren,

nicht bemerkbar; sie geht ohne Feuererscheinung vor sich und kann in einem Glasrohre vorgenommen werden. Man legt in das zugeschmolzene Ende eines etwas starken Glasrohrs eine Kugel von Natrium, darauf eine Lage von Cerchlorür, dann wieder Natrium und s. f., und erhitzt dann das Rohr zwischen Kohlenfeuer bis zum vollen Glühen und anfangendem Erweichen. Seine innere Fläche wird dabei schwarzbraun, von reducirtem Silicium, welches sich aber nicht ablöst. Nach dem Erkalten zerschneidet man das Rohr in mehrere Stücke und wirft sie in ein grosses Glas voll ganz kalten Wassers, wobei sich das noch freie Natrium oxydirt, das gebildete Chlornatrium sich auflöst und das Cerium sich als ein schweres graues Pulver abscheidet. Man wäscht es wiederholt und rasch mit kaltem, kohlensäurefreiem Wasser, entfernt dabei das etwa gebildete leichtere, flockige Oxyd durch Abschlämmen, wäscht es zuletzt mit Alkohol ab und lässt es rasch trocknen.

Das reine Cerium ist grau, sieht ganz wie Pulver von Platinschwamm aus und wird unter dem Polirstahle metallglänzend. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit glänzendem Feuer und lebhaftem Funkensprühen zu braunem Oxyd. Es zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser unter Wasserstoffentwickelung, jedoch nur sehr langsam, so dass man bei seiner Darstellung durch die Behandlung mit Wasser nur wenig verliert. Bei Siedhitze geht diese Oxydation viel lebhafter vor sich. Es verwandelt sich dabei in flockiges Oxydoxydulhydrat. Eben so oxydirt es sich nach und nach auf Kosten der Feuchtigkeit der Luft, so wie mit Leichtigkeit durch die verdünntesten Säuren. Es verbrennt mit Lebhaftigkeit in Chlor-, Brom- und Schwefelgas.

Ceroxyduloxyd. $CeO + 4\ Ce_2\ O_3$. In Wasserstoffgas heftig geglüht, verlor es 1,176 pCt. Sauerstoff, was vollkommen der obigen Formel entspricht. — Schon beim Erhitzen über der Flamme einer Spirituslampe verliert das Ceroxyd in einem Strome von Wasserstoffgas seine Farbe, aber der Gewichtsverlust ist so unbedeutend, dass er nicht durch die Waage nachweisbar ist.

Die Farbe des reinen Oxyduloxyds ist nicht verschieden von der lanthanhaltigen. Verdünnte Säuren nehmen daraus das Oxydul auf mit Hinterlassung des Oxyds.

Cerchlorür. Die Bereitung des wasserfreien Salzes wurde schon oben angegeben. Bei einem Versuche, durch Glühen von Ceroxyd in Chlorgas wasserfreies Salz darzustellen, erhielt man eine geschmolzene krystallinische Masse, die aus Cerchlorür und unverändertem Oxyd bestand. Ausser diesem nicht flüchtigen Cerchlorür hatte sich noch ein gelblich weisses Sublimat gebildet, das mit Wasser eine trübe Auflösung gab. Aus seinem Verhalten gegen Wasser zu schliessen, ist es ein flüchtiges Oxydchlorür.

Das wasserhaltige Cerchlorür erhält man nur schwierig in ausgebildeten blass rosenrothen Krystallen; gewöhnlich sind sie undeutlich treppenförmig aneinandergereiht. Beim Erhitzen derselben entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, und es bleibt ein Oxydchlorür zurück, das selbst in Säuren unlöslich ist. Bei stärkerem Glühen wird auch dieses zersetzt, und der Rückstand ist reines Ceroxyd.

Das Cerchlorür besteht aus:

Ce	56,609	56,543	56,609
Cl	43,391	43,457	43,391
	100,000	100,000	100,000.

Nimmt man das Mittel, so ergiebt sich für das Atomgewicht des Ceriums die Zahl 576,97.

Das wasserhaltige Chlorlanthan krystallisirt ähnlich wie das Chlorcerium.

Cercyanür. Versetzt man die Lösung eines Ceroxydulsalzes mit Cyankalium, so entsteht ein schleimiger weisser Niederschlag von Cercyanür, der aber schnell unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure in ein Gemenge von Ceroxyduloxydhydrat übergeht.

Cerjodür. Die Auflösung des Ceroxyduls in Jodwasserstoffsäure färbt sich beim Abdampfen durch Ausscheidung von Jod. Nach dem Glühen der trocknen Masse bleibt reines Ceroxyd.

Cersulfuret. Durch Glühen von Ceroxyd in Schwefelkohlenstoffdämpfen wurde ein rothbraunes sammetartig anzufühlendes Pulver erhalten, das sich ohne Rückstand in verdünnten Säuren löste. Es gab 74,138 pCt. Ceroxyd, — das Atomgewicht hieraus berechnet wäre 576,69.

Das auf gleiche Weise bereitete Schwefellanthan ist citronengelb.

Durch Schmelzen von Ceroxyd mit seinem dreifachen Gewichte Schwefelnatrium und Auslaugen der Masse mit Wasser erhielt man ein grünlich gelbes Pulver, welches unter dem Mikroskop krystallinisch erschien. — Das entsprechende Schwefellanthan war von mehr feuriger Farbe, als das mit Schwefelkohlenstoff erhaltene, und zeigte sich unter dem Mikroskop ebenfalls aus durchscheinenden Krystallen bestehend.

Salpetersaures Ceroxydul. Die Auflösung zeigte beim Abdampfen zur Syropconsistenz keine Anlage zur Krystallisation.

Schwefelsaures Ceroxydul. Das lanthanfreie Salz verhält sich ganz ähnlich dem lanthanhaltigen. Es krystallisirt, je nachdem die Flüssigkeit freiwillig oder rasch verdunstet, in zwei verschiedenen Formen; gewöhnlich erhält man es in kleinen Prismen von blass rosenrother Farbe. Dieselbe ist den Ceroxydulsalzen überhaupt eigenthümlich, und rührt weder von Mangan

noch von Kobalt her. Selbst das aus Cerchlorür durch Ammoniak gefällte Oxydulhydrat ist bisweilen blass rosenroth gefärbt. Durch heftiges Glühen von Ceroxyd mit kohlensaurem Kali und Salpeter bildete sich keine Spur von mangansaurem Salze. Wird eine Auflösung des schwefelsauren Ceroxyduls erhitzt, so scheidet sich ein Salz mit geringerem Wassergehalte ab, das sich nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit nur sehr langsam wieder in Wasser löst; daher beim Ausziehen des mit Schwefelsäure behandelten Cerits Wärme vermieden werden muss. OTTO fand den Wassergehalt dieses Salzes $1^1/_2$ Atomen entsprechend; aber in den durch langsames Abdampfen erhaltenen Krystallen fand er 3 Atome. BERINGER erhielt dieselben Resultate.

Das wasserfreie Salz besteht aus:

$Ce\,O$	=	57,357	—	57,449	—	57,464	—	57,502
$S\,O_3$	=	42,649	—	42,554	—	42,536	—	42,499
		100,006	—	100,003	—	100,000	—	100,001.

Das krystallisirte schwefelsaure Lanthanoxyd sieht wie das entsprechende Ceroxydulsalz aus.

Schwefelsaures-Ceroxydul-Kali. Es sieht vollkommen wie das lanthanhaltige aus und bildet sich eben so. Bereitet man dieses Doppelsalz dadurch, dass man in die Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul Krystallkrusten von schwefelsaurem Kali hängt, so enthält es immer von letzterem beigemengt. Die Zersetzung dieses Doppelsalzes kann zwar bekanntlich durch kaustisches Kali geschehen, das man der heissen Lösung im Ueberschusse zusetzt; da indessen das auf diese Weise abgeschiedene Ceroxyd sehr schwierig schwefelsäurefrei erhalten wird, so ist es besser, das Salz durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron zu zersetzen, wodurch man Ceroxyduloxyd erhält. Bei Anwendung des dreifachen Gewichts von kohlensaurem Natron ist das nach dem Auswaschen zurückbleibende Ceroxyduloxyd immer frei von Schwefelsäure; dagegen wird es jetzt nur nach anhaltendem Kochen von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Bei Behandlung grösserer Mengen ist daher immer die oben erwähnte Zerlegung durch Kohle vorzuziehen; B. überzeugte sich durch eine vergleichende Analyse, dass sie eben so vollständig geschieht.

Schwefelsaures-Ceroxydul-Natron. $Na\,O, S\,O_3 + 2\,Ce\,O, S\,O_3$. Schwefelsaures Ceroxydul mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron versetzt, trübt sich nach wenigen Augenblicken unter Absatz eines sehr schwerlöslichen Doppelsalzes. Verfährt man wie bei der Darstellung des Kalidoppelsalzes, indem man nämlich die Flüssigkeit durch Einhängen von Krystallen sättigt, so bleibt stets eine kleine Quantität Cersalz aufgelöst. Erhitzt man dagegen die Lösung mit überschüssigem Glaubersalze zum Sieden, so wird alles Cersalz ausgefällt. Es wäre daher unstreitig zweckmässiger, sich bei

der Darstellung von Ceroxyd des schwefelsauren Natrons statt Kalis zu bedienen, wenn nicht durch Erhitzen der Flüssigkeit, wie B. gefunden hat, Eisen mitgefällt würde.

Das trockne Doppelsalz enthält:

CeO	41,248	2	41,682
NaO	12,694	1	12,034
SO_3	46,058	3	46,284
	100,000		100,000.

Schwefelsaures Ceroxydul-Ammoniak. Werden die Lösungen beider Salze miteinander vermischt, so erfolgt keine Trübung; erst nach 24 Stunden sondern sich kleine blass rosenrothe Krystalle ab. Beim Sieden der gemischten Lösung fällt ein Theil des schwefelsauren Ceroxyduls mit schwefelsaurem Ammoniak verbunden, als krystallinisches Pulver zu Boden, das durch Auflösen und Krystallisiren rein zu erhalten ist. Das Salz bildet sehr nette stumpfe Rhomboëder von rosenrother Farbe, die in Wasser ziemlich leichtlöslich sind.

Phosphorsaures, arsensaures und chromsaures Ceroxydul zeigen keine Verschiedenheit von den lanthanhaltigen Salzen.

Kohlensaures Ceroxydul. $CeO, CO_2 + 3$ aq. Beim Fällen einer heissen Lösung von Cerchlorür mit kohlensaurem Ammoniak entsteht ein weisser lockerer, amorpher Niederschlag, der sich nach Verlauf von 3 bis 4 Tagen unter der Flüssigkeit in feine glänzende Krystallblättchen umwandelt. Auf ein Filter gebracht, vereinigen sie sich zu einer zusammenhängenden, glänzenden Masse, die nach dem Trocknen sich leicht vom Papiere ablöst, und ganz das Ansehen von mattem Silber hat. Sonnenlicht scheint diese krystallinische Bildung zu befördern. Dieser schöne Körper zeigte sich frei von Ammoniak. Er ist neutrales kohlensaures Ceroxydul mit 3 Atomen Wasser.

	gefunden.	berechnet.
Ceroxydul . .	53,309	52,47
Kohlensäure . .	21,906	21,38
Wasser . . .	23,785	26,15
	100,000	100,00.

Das kohlensaure Lanthanoxyd ist im Aeussern nicht von dem Ceroxydulsalze zu unterscheiden.

Oxalsaures Ceroxydul. $CeO, C_2O_3 + 3$ aq. Das lanthanfreie verhält sich wie das lanthanhaltige. Es enthält 3 Atome Wasser, das es noch nicht bei 260° völlig fahren lässt.

CeO	46.148	45,654	1	46,18
$C_2\ O_3$	29,421	29,787	1	30,80
$H_2\ O$	24,431	24,559	3	23,02
	100,000	100,000		100,00.

Wird das oxalsaure Ceroxydul in verschlossenen Gefässen erhitzt, so bleibt ein schwarzes Pulver zurück, das sich beim Ausschütten an der Luft entzündet und zu Oxyd verbrennt.

Essigsaures und weinsaures Ceroxydul sind dem lanthanhaltigem gleich.

Traubensaures Ceroxydul. Traubensäure fällt nicht eine Lösung von Chlorcerium, wohl aber die des essigsauren Salzes. Traubensaure Alkalien erzeugen einen schneeweissen Niederschlag, der leicht löslich ist in freier Traubensäure.

Ameisensaures Ceroxydul. Das lanthanhaltige hat Goebel beschrieben. Das reine Salz, durch Behandeln des kohlensauren Ceroxyduls mit Ameisensäure erhalten, ist ein schwerlösliches blendend weisses krystallinisches Pulver; enthält 1/2 Atom Wasser, das es bei 250° noch nicht verliert. Beim Erhitzen geräth es in eine dem Sieden ähnliche Bewegung, wird zuerst gelb, und verwandelt sich dann in Oxyd.

Goebel will beim Erhitzen des ameisensauren Ceroxyduls in verschlossenen Gefässen metallisches Cerium erhalten haben. Der Verf. hat diess nicht bestätigt gefunden. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLII. pag.* 134—145*).*

Ueber Ferrocyanwasserstoffsäure, Ferridcyanwasserstoffsäure u. Ferridcyankalium, von Posselt.

Ferrocyanwasserstoffsäure rein darzustellen, ist dem Verf. besser gelungen, als nach allen frühern Methoden. Seine Methode beruht auf der Unlöslichkeit der Säure in Aether. Schüttelt man eine concentrirte wässrige Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure, wie man sie erhält durch Zerlegen des Ferrocyanbleies durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff, mit Aether, so scheidet sich die Säure unmittelbar aus, und kann durch Filtriren von der Lauge getrennt werden. Zu dieser merkwürdigen Scheidung der Säure, von dem sie gelöst haltenden Wasser ist nur wenig Aether erforderlich. War die Lösung mässig concentrirt, so erstarrt die ganze Masse beim Umschütteln breiartig, und nach einiger Zeit scheidet sich die im Aether suspendirte

Ferrocyanwasserstoffsäure von dem mit Aether gesättigten Wasser ab und schwimmt oben auf. Man entfernt das Wasser mittels eines Stechhebers, bringt die breiartige Masse auf ein Filter, wäscht einige Male mit einer Mischung von Aether und Alkohol, worin jedoch ersterer in nicht zu kleiner Quantität enthalten sein muss, nach, und presst sodann zwischen Fliesspapier, um alle Feuchtigkeit möglichst schnell und vollständig zu entfernen. Um auch die letzten Antheile von Wasser zu entfernen, legt man das so erhaltene weisse Pulver über Schwefelsäure unter die Luftpumpe.

Um die Bereitung des Ferrocyanbleies und der im Wasser gelösten Ferrocyanwasserstoffsäure zu umgehen, kann man auch auf folgende noch einfachere Weise verfahren. Man bereitet sich eine concentrirte Lösung von Blutlaugensalz in ausgekochtem Wasser und lässt sie bei Abschluss der Luft vollständig erkalten, mischt sie sodann mit ebenfalls luftfreier Salzsäure im Ueberschusse und schüttelt dieses Gemisch mit Aether, ganz wie oben angegeben. Die Säure scheidet sich auf dieselbe Weise ab. Man löst dieselbe, nachdem sie von der Mutterlauge getrennt ist, in Alkohol auf, dem man etwas Schwefelsäure zusetzen kann, um den allenfallsigen Kaligehalt zu entfernen, filtrirt, im Fall die syrupdicke Lösung nicht klar sein sollte, und schüttelt diese alkoholische Lösung mit Aether, wodurch die Säure wiederum ausgeschieden wird. Man verfährt sodann auf oben angegebene Weise.

Besonders schön erhält man die Säure aus ihren Lösungen in Alkohol, wo sie sich in blendend weissen, perlmutterglänzenden weichen Blättchen abscheidet. Nach dem Pressen und Trocknen stellt sie ein gelblich weisses Pulver dar.

Die Säure schmeckt und reagirt sehr stark sauer, und zersetzt die kohlensauren Salze unter heftigem Aufbrausen, so wie sie auch mit der grössten Leichtigkeit die essigsauren, weinsauren und selbst kleesauren Salze zersetzt. Quecksilberoxyd wird von dieser Säure in der Kälte nicht aufgelöst; erhitzt man die Flüssigkeit, so wird die Säure zersetzt, in Blausäure, welche mit dem Quecksilberoxyd Cyanquecksilber bildet, und in Eisencyanür, welches sich auf Kosten eines Theils des Quecksilberoxyds, höher oxydirt, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber.

Die Säure stellt ein weisses, meistens schwach gelblich oder bläulich gefärbtes Pulver dar. Ist sie ganz trocken, so kann sie längere Zeit an der Luft liegen, ohne sich zu verändern. Im feuchten Zustande geht die Zersetzung schneller von Statten, die Säure bläut sich allmälig und verwandelt sich nach und nach ganz in Berlinerblau.

Im bedeckten Platintiegel, und überhaupt bei abgehaltenem Luftwechsel verträgt sie längere Zeit 100°, ohne an Gewicht zu verlieren, oder sich merklich zu verändern. Mit der Zeit wird sie jedoch auch hier zersetzt.

Erhitzt man sie stärker, so geht wasserleere Blausäure hinweg, und sich oxydirendes Eisencyanür bleibt zurück. Nimmt man die Erhitzung in einem Strome von kohlensaurem Gase vor und steigert die Temperatur nicht, oder kaum über 100°, so bleibt unter Verlust von Blausäure, weisses Eisencyanür zurück, welches jedoch bei wenigen Graden über 100° ebenfalls zersetzt wird. Im Wasser ist sie, wie bekannt, leicht löslich, und diese Lösung bei Zutritt der Luft gekocht, bläut sich, bei abgehaltener Luft hingegen setzt sie weisses Eisencyanür ab.

Im Alkohol ist die Ferrocyanwasserstoffsäure noch leichter löslich als im Wasser. Sie bildet eine syrupdicke wasserklare Lösung, welche sich ebenfalls beim längeren Stehen an der Luft oder beim Kochen zersetzt. Unter der Luftpumpe bilden sich aus dieser Lösung ziemlich harte warzenförmige Krystalle von gelblicher Farbe.

Die auf die eben angeführte Weise erhaltene Säure ist wasserleer, und besteht aus:

Cyan . .	72,71	73,33	73,09
Wasserstoff .	1,99	2,27	1,84
Eisen . .	25,22	25,08	25,06
	99,92	100,68	99,99.

Hieraus geht hervor, dass die auf oben angegebene Weise erhaltene Säure die Zusammensetzung der bisher sogenannten hypothetisch trocknen Säure hat.

Bei längerem Stehen der wässrigen Lösung der Ferridycanwasserstoffsäure scheidet sich ein hellblaues krystallinisches Pulver ab. Wird die Auflösung gekocht, so wird die Zersetzung beschleunigt, und zugleich die Farbe des Niederschlags verändert. Man erhält nämlich auf diese Weise ein sammetgrünes Pulver.

Um eine Lösung von Ferridcyanwasserstoffsäure in Wasser zu erhalten, zerlegt man bekanntlich Ferridcyanblei mit Schwefelsäure und filtrirt vom entstandenen schwefelsauren Bleioxyde ab. Man erhält auf diese Weise eine rothbraune Flüssigkeit, in welcher jene Säure gelöst ist. In einigen Werken der Chemie ist vorgeschrieben, das Ferridcyanblei mittels Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Wollte man diese Angabe befolgen, so würde man keine Ferrid-, sondern Ferrocyanwasserstoffsäure erhalten.

Kocht man die auf oben angegebene Weise erhaltene Lösung längere Zeit, so wird nach und nach alle darin enthaltene Säure zerlegt, Blausäure entweicht, und ein schön dunkelgrün gefärbter Niederschlag fällt zu Boden. Er ist so fein zertheilt, dass er leicht durch das Filter geht, ohne sich jedoch im Waschwasser zu lösen.

Dieser Niederschlag erträgt eine hohe Temperatur ohne Zersetzung; bei 230° — 240° verwandelt sich seine grüne Farbe in blau, welche Farbenänderung mit einem Verluste an Cyan verbunden ist. Durch kaustisches Kali wird er leicht und schon in der Kälte gleich den ihm ähnlichen Verbindungen zersetzt.

Er besteht aus:

Cyan . .	49,52	. .	49,89	6	49,35
Wasser . .	16,68	. .	15,62	3	16,78
Eisen . .	33,44	35,69	34,69	2	33,83.

Die Ferridcyanwasserstoffsäure besteht aus $Fe_2\ Cy_6 + (H\,Cy)_6$.

Während des Kochens entweichen die 6 Atom Blausäure und ein Körper bleibt zurück, zusammengesetzt nach der Formel: $Fe_2\ Cy_6$. Dieser nimmt noch 3 At. Wasser auf und stellt so Eisencyanid dar, mit so viel Wasser verbunden, als nöthig ist, um blausaures Eisenoxyd bilden zu können.

Es ist bekannt, wie leicht beim Hindurchleiten von Chlor durch eine Lösung von Blutlaugensalz ein Ueberschuss dieses oxydirenden Mittels eine Zersetzung des schon gebildeten Ferridcyankaliums hervorruft, und wie schwer es dann hält, den dabei gebildeten grünen Körper von den rothen Krystallen ganz zu trennen, da derselbe so leicht durch das Filter geht. Nur durch vielfaches Umkrystallisiren erhält man dann die Krystalle ganz rein davon, welche Operationen immer mit Verlust verbunden sind. Nach folgendem Verfahren wird man sogleich bei der ersten Krystallisation reine und schöne Krystalle erhalten. Man leite das Chlor durch eine sehr verdünnte Lösung von Blutlaugensalz, dampfe sodann, wenn die Oxydation vollständig Statt gefunden hat, ab und setze der kochenden, bis zum Krystallpunkte abgedampften Flüssigkeit einige Tropfen kaustischen Kalis zu. Der grüne Körper wird hierdurch zersetzt, und Eisenoxyd scheidet sich flockig ab. Man sieht es sehr leicht, wann dieser Punkt eingetreten ist, und hat sich zu hüten, zu viel Kali zuzusetzen, weil dadurch das Ferridcyankalium in Ferrocyankalium übergeführt wird. Man filtrirt heiss vom gebildeten Eisenoxyde ab, und lässt die dunkelpurpurroth gefärbte Flüssigkeit sehr langsam erkalten, wo sich dann eine sehr schöne Krystallisation des Salzes bilden wird. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XLII. p. 163—171).*

Kleinere Mittheilungen.

Analyse des Geilnauer Mineralwassers von Liebig. 1 Pfund Wasser (7680 Gran) von 9,6° C. enthält 53,7 Cubikzoll freie Kohlensäure oder 24,7 Gran, ferner 0,3168 Gr. Chlornatrium, 0,01344 schwefels. Kali, 6,67169 kohlens. Natron, 2,7571 kohlens. Kalk, 1,9918 kohlens. Magnesia,

0,54528 kohlens. Eisenoxydul und 0,17971 Kieselerde. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLII. p.* 88 — 97).

Analyse des Neubrunnens zu Homburg vor der Höhe, von LIEBIG. 1 Pfund Wasser von 10° C. enthält 21,26592 Gran (46,9 Cub.") freie Kohlensäure, 79,86432 Chlornatrium, 0,17664 Chlorkalium, 5,32992 Chlormagnesium, 10,66752 Chlorcalcium, 0,14592 schwefels. Kalk, 7,53408 kohlens. Kalk, 0,93696 kohlens. Eisenoxydul, 0,31488 Kieselerde. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLII. p.* 145—156*)*.

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

27. August 1842. №. 37.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber Naphthalinsäure und Naphthalamid, von de Marignac.

Folgende Untersuchungen des Verf. waren bereits vollendet, als Laurent seine neuern Resultate über die Zusammensetzung der Naphthalinsäure, die mit denen des Verf. übereinstimmen, mittheilte.

Naphthalinsäurehydrat. Man erhält diese Säure durch Behandlung des chlorwasserstoffsauren Chlornaphthales mittels Salpetersäure. Es bildet sich bei dieser Behandlung eine geringe Menge der flüchtigen, sehr stark riechenden Flüssigkeit, deren der Verf. als untersalpetersauren Chlorkohlenstoff, $C\,Cl_2$, $N_2\,O_4$, erwähnt hat. Die Naphthalinsäure bleibt in der Salpetersäure aufgelöst; man scheidet sie daraus ab und reinigt sie durch wiederholte Krystallisation. Man erhielt sie nach diesem Verfahren immer nur in krystallinischen Häufchen, in denen kein bestimmbarer Krystall zu entdecken war. Löst man aber wasserfreie Naphthalinsäure in siedendem Wasser auf, so erhält man beim Erkalten sehr deutliche Krystalle von wasserhaltiger Säure. Sie bildet alsdann dünne 4 oder 6seitige Tafeln, die sich in der Richtung ihrer grösseren Fläche leicht spalten lassen.

Diese Säure verliert bei 120° kein Wasser; es entwickeln sich indessen schon bei dieser Temperatur Dämpfe von wasserfreier Naphthalinsäure.

Sie besteht aus:

C	57,55	57,50	57,63	57,75	57,86	16	57,83
H	3,62	3,67	3,72	3,71	3,64	12	3,62
O	38,83	38,83	38,65	38,54	38,50	8	38,55
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00.

Mit einem Ueberschusse von gelöschtem Kalk erhitzt, zersetzt sich das Naphthalinsäurehydrat, indem es Kohlensäure verliert, die sich mit dem Kalk verbindet, während sich ganz reines Benzin entwickelt.

Saures naphthalinsaures Ammoniak. — Man erhält dieses Salz sehr leicht durch langsame Verdampfung einer neutralen Auflösung. Es krystallisirt in ziemlich verschiedenen Formen; man erhielt es in durch 4 oder 8seitige Pyramiden begränzten Prismen, öfter noch in dünnen rhomboidalen oder sechsseitigen Tafeln, die in der Richtung der Grundfläche leicht spaltbar sind.

Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz verliert bei 120° kein Wasser, seine Analyse gab folgende Resultate:

C	52,27	52,50	16	52,42
H	4,86	5,03	18	4,91
N	7,94	7,85	2	7,73
O	34,93	34,62	8	34,94
	100,00	100,00		100,00.

Naphthalinsaures Silberoxyd. — Man erhält es als weisses, krystallinisches, leichtes Pulver durch Fällen einer siedend heissen Auflösung von naphthalinsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd. Man muss das Salz sehr lange waschen, da es hartnäckig salpetersaures Ammoniak zurückhält. Es ist ziemlich löslich in Wasser, so dass man beim Waschen viel verliert. Beim raschen Erhitzen verpufft es plötzlich; vorsichtig erhitzt, wird es zuerst schwarz, schmilzt alsdann und zersetzt sich. Die Analyse gab:

C	24,88	25,09	16	25,25
H	1,14	1,27	8	1,05
O	12,71	12,87	6	12,62
Ag O	61,27	60,77	2	61,08
	100,00	100,00		100,00.

Wasserfreie Naphthalinsäure. — Man erhält diese Säure sehr leicht durch Sublimation der wasserhaltigen; man verfährt dabei ähnlich wie bei der Benzoësäure. Sie bildet alsdann lange, biegsame, weisse, seidenglänzende Nadeln, die aus einem rhomboidalen Prisma entstehen. Die wasserfreie Naphthalinsäure ist in Wasser fast unlöslich; in der Siedhitze löst sie sich aber auf und beim Erkalten bilden sich Krystalle von Naphthalinsäurehydrat. Sie besteht aus:

C	64,77	64,98	16	=	1200	64,86
H	2,71	„	8	=	50	2,71
O	32,52	„	6	=	600	32,43
	100,00				1850	100,00.

Einwirkung des Ammoniaks auf die wasserfreie Naphthalinsäure. — Naphthalinsäurehydrat liefert, mit flüssigem Ammoniak in Berührung, naphthalinsaures Ammoniak. LAURENT hat gezeigt, dass dieses Salz in der Wärme sich zersetzt, und Naphthalimid giebt.

Die wasserfreie Naphthalinsäure löst sich vollständig in ätzendem Ammoniak, unter ziemlich starker Temperaturerhöhung; die Auflösung giebt aber beim Erkalten kein naphthalinsaures Ammoniak; man erhält eine aus feinen biegsamen Nadeln bestehende Masse, die sich in Wasser lösen, indem sie demselben eine schwach saure Reaction ertheilen.

Diese Verbindung verliert bei 100 oder 120° Wasser, indem sie sich in Naphthalimid umwandelt, das in kaltem Wasser fast unlöslich ist und keine saure Reaction besitzt. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt sie ohne Rückstand; das Sublimat ist ebenfalls Naphthalimid.

Diese Materie hat nicht nur eine saure Reaction, sondern sie scheint wirklich die Rolle einer Säure zu spielen, da sie mit Silberoxyd eine bestimmte Verbindung eingeht; bei dieser Vereinigung mit Silberoxyd verliert sie indessen kein Wasser.

Hält man die wässrige Auflösung längere Zeit im Sieden, so erhält man beim Verdampfen saures naphthalinsaures Ammoniak. Dieses Verhalten und die Zusammensetzung dieser Verbindung bestimmen MARIGNAC, sie für ein Amid zu halten, das er Naphthalamid nennen will.

Es besteht aus:

C	61,29	16	61,47
H	3,90	12	3,85
N	9,15	2	9,07
O	25,66	5	25,61
	100,00		100,00.

Giesst man salpetersaures Silberoxyd in eine Auflösung von Naphthalamid, so erhält man einen weissen Niederschlag. Werden die Flüssigkeiten kochend angewandt, so besteht der Niederschlag aus kleinen krystallinischen Schuppen; er ist in Wasser ganz unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich ohne Verpuffung.

Seine Zusammensetzung ist folgende:

C	35,15	35,01	16	35,27
H	2,24	2,24	12	2,20
N	5,21	—	2	5,20
O	14,56	—	5	14,69
Ag O	42,84	42,53	1	42,64
	100,00			100,00.

Das Naphthalamid hat, nach dem Trocknen bei 120°, seine Löslichkeit in kaltem Wasser fast ganz eingebüsst; die Auflösung reagirt ferner nicht mehr sauer und wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt. Bei der Analyse erhielt man folgende Zusammensetzung, die mit der Formel des Naphthalimids übereinstimmt.

C	65,16	16	65,23
H	3,46	10	3,39
N	9,55	2	9,62
O	21,83	4	21,76
	100,00		100,00.

Es sind zwar schon Thatsachen bekannt, welche uns zeigen, dass die wasserfreien Säuren einer ganz anderen Verbindungsreihe angehören, als die Hydrate oder mit Basen verbundenen Säuren, am deutlichsten zeigt sich aber diese Erscheinung bei der wasserfreien Naphthalinsäure. Diese Säure nimmt in der Siedhitze das Wasser wieder auf, welches zur Constitution des Hydrats gehört; es lag also die Vermuthung nahe, dass sie unter dem gleichzeitigen Einflusse von Wasser und Ammoniak unmittelbar in naphthalinsaures Ammoniak übergehen könne, da die Verwandtschaft der wasserfreien Säure zum Wasser durch die Gegenwart einer starken Base, die sich mit dem entstehenden Hydrate zu verbinden strebt, unterstützt ist. Die Erfahrung zeigt indessen, dass die Reaction nicht auf diese Weise vor sich geht, insofern einzig und allein die Elemente der wasserfreien Naphthalinsäure und des Ammoniaks daran Theil nehmen, in der Art, dass ein Amid entsteht, eine Verbindung, die dem nämlichen chemischen Typus angehört, als die wasserfreie Naphthalinsäure. Gerade so wie die wasserfreie Naphthalinsäure sich durch Kochen in Wasser in Hydrat verwandelt, geht auch das Naphthalamid unter denselben Umständen in saures naphthalinsaures Ammoniak über. *(Ann. der Ch. und Pharm. XLII. p. 215—226.)*

Ueber das Hämatoxylin, von O. L. Erdmann.

Der Verf. hat das von Chevreul angewendete Verfahren zur Darstellung des Hämatoxylins fast ohne Abänderung beibehalten, nur wandte er statt des Alkohols, der ein schwerer zu reinigendes Product liefert, Aether an. Um das Ausziehen des Holzes mit Wasser und die Abdampfung und Eintrocknung des Extractes zu ersparen, benutzte er zur Gewinnung des Farbestoffes das im Handel vorkommende trockne Blauholzextract. Dieses wird gepulvert, mit einer bedeutenden Menge Quarzsand gemengt, um das Zusammenbacken des Extractes zu verhüten, und das Gemenge mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen Aether unter öfterem Umschütteln mehrere Tage zusammengestellt. Der Aether nimmt das Hämatoxylin nebst einer gewissen Menge anderer Substanzen auf und färbt sich braungelb. Die klare Auflösung wird abgegossen, zur Wiedergewinnung des Aethers bis auf einen kleinen, fast syrupdicken Rückstand abdestillirt und letzterer, mit Wasser vermischt, in eine lose bedeckte Schale gegossen. Ohne den Zusatz von Wasser trocknet die Flüssigkeit zu einer gummiartigen Masse ein; hat man aber das Verhältniss des Wassers richtig getroffen, so schiesst das Hämatoxylin im Verlaufe einiger Tage in Krystallen an, die man ohne bedeutenden Verlust durch Waschen mit kaltem Wasser und Auspressen zwischen Fliesspapier von der braungelben Mutterlauge befreien kann. Die mit dem Waschwasser vereinigte Mutterlauge liefert, wenn sie der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, einen zweiten Anschuss von Krystallen. Auch das ausgezogene Extract enthält noch viel Hämatoxylin, und wenn man den abdestillirten Aether darauf zurückgiesst, so wird noch eine der ersten gleiche Menge von Hämatoxylin gewonnen. Aus 2 Pfund Blauholzextract, die mit 10 Pfund Aether wiederholt behandelt wurden, erhielt man 3—4 Unzen Hämatoxylin.

Das Hämatoxylin ist im reinen Zustande durchaus nicht roth; es ist an sich kein Farbestoff, sondern nur, wie das von Schunck entdeckte Lecanorin, das Orcin und selbst das Phloridzin, eine farbstoffgebende Substanz; es erzeugt die schönen Farben, welche damit hervorgebracht werden können, unter dem gleichzeitigen Einflusse der stärkeren Basen, besonders der Alkalien, und des Sauerstoffes der Luft. Hierbei erleidet es einen Verwesungsprocess, der in einigen Fällen bei der Bildung blauer und rother Producte stehen bleibt, in anderen aber fortschreitend die zuerst gebildeten farbigen Stoffe wieder zerstört und mit der Verwandlung des Farbestoffes in eine braune, in Wasser lösliche Substanz endigt, die Aehnlichkeit mit einigen Modersubstanzen besitzt.

Die Farbe der Krystalle des Hämatoxylins wechselt nach der Grösse

derselben, vom blassen Strohgelb bis zum Honiggelben, ohne alle Beimischung von Roth. Zerrieben, geben sie ein weisses oder blassgelbes Pulver. Sie sind durchsichtig, meist stark glänzend und können bis zur Länge einiger Linien erhalten werden. Die Krystallform derselben ist eine vierseitige rechtwinklige Säule, mit schiefer Endfläche oder zweiflächiger Zuschärfung.

Es lässt sich kaum mit Entschiedenheit bestimmen, ob die Krystalle des Hämatoxylins, wie sie vorliegen, dem zwei- und eingliederigen oder dem viergliederigen Systeme angehören, obgleich die Endigung allerdings auf das Erstere schliessen lässt.

Der Geschmack des Hämatoxylins ist intensiv süssholzartig und sehr lange im Munde anhaltend, ohne alle Beimischung von adstringirendem oder bitterem Geschmacke. Die ganz abweichende Angabe Chevreul's, welcher das Hämatoxylin von schwachem Geschmacke, etwas zusammenziehend, scharf und bitter beschreibt, kann wohl nur in der Unreinheit des von ihm untersuchten Präparates ihren Grund haben.

In kaltem Wasser löst sich das Hämatoxylin nur langsam und in geringer Menge auf. Die concentrirte Lösung zeigt eine blasse Strohfarbe. In der Siedehitze löst es sich sehr reichlich mit gelber Farbe auf. Beim Erkalten krystallisirt das Hömatoxylin sehr leicht, wobei es, je nach der Concentration der Lösung, verschiedene Mengen von Krystallwasser aufnimmt. Beim Umkrystallisiren muss die grösste Sorgfalt darauf verwandt werden, dass die Flüssigkeit nicht mit freiem oder kohlensaurem Ammoniak in Berührung kommt; durch die geringste Spur von Ammoniak wird die Flüssigkeit gelbroth gefärbt, man muss deshalb ausgekochtes Wasser zur Auflösung anwenden und die Lösung in einer reinen Atmosphäre vornehmen; etwas Tabakrauch, welcher eine dünne Schicht der Flüssigkeit trifft, reicht hin, ihr eine Purpurfarbe zu ertheilen. Setzt man die Lösung der freien Luft aus, so färbt sie sich vom Rande aus allmälig roth. Diess geschieht aber nicht, wenn man zu einer über Quecksilber in einer Glocke befindlichen Hämatoxylinlösung reines Sauerstoffgas oder durch ein Chlorcalciumrohr geleitete, folglich ammoniakfreie Luft treten lässt. Wir haben daher in der Lösung des Hämatoxylins das empfindlichste Reagens für Ammoniak und das leichteste Mittel, uns von der Anwesenheit des Ammoniaks in der Atmosphäre zu überzeugen. In noch höherem Grade als die Auflösung zeigt das feste Hämatoxylin im feuchten Zustande diese Empfindlichkeit für die Einwirkung des Ammoniaks. Die aus der Flüssigkeit genommenen, noch feuchten Krystalle laufen gewöhnlich sehr schnell röthlich an, wenn man sie in der Luft des Laboratoriums offen liegen lässt; dagegen lassen sie sich sehr gut zwischen Fliesspapier trocknen, ohne sich zu färben, da die in das Papier ein-

gesogene Lösung, indem sie sich röthet, die Einwirkung der ammoniakhaltigen Luft auf die Krystalle hindert.

Zum Filtriren der Lösung des Hämatoxylins muss ein von Kalk u. s. w. ganz freies Papier angewandt werden; bei Benutzung von gewöhnlichem Druckpapier nehmen die zuerst durchgehenden Portionen der Flüssigkeit eine dunkle Färbung an, wahrscheinlich veranlasst durch den Gehalt des Papiers an basischen Stoffen. Bei dem schwedischen Filtrirpapier findet diess nicht Statt.

Ist die Lösung des Hämatoxylins durch den Einfluss von Basen und Sauerstoff gefärbt worden, so liefert sie auch mehr oder weniger dunkel rothgelb oder braungelb gefärbte Krystalle. Man kann diese Färbung wieder vernichten, indem man durch die heisse Lösung etwas Schwefelwasserstoffgas leitet; das Hämatoxylin krystallisirt dann nach dem Erkalten ungefärbt.

In Alkohol und Aether, leichter in ersterem, ist das Hämatoxylin löslich. Aus der mit Wasser vermischten Aetherlösung wird es beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt erhalten; die Lösung in wasserfreiem Aether hinterlässt das Hämatoxylin als eine gummiartige Masse.

Wird das Hämatoxylin in einem verschlossenen Glase dem Sonnenlichte ausgesetzt, so färbt es sich an der dem Lichte zugekehrten Seite röthlich; am auffallendsten tritt die Röthung bei dem Pulver ein. Diese Farbenveränderung erfolgt sowohl in zugeschmolzenen Röhren als im luftleeren Raume; wenn dabei eine Zersetzung erfolgt, so kann sie nur sehr partiell sein; wenigstens fand man die Zusammensetzung des durch das Licht gerötheten Hämatoxylins nicht von der des farblosen verschieden.

Die wässrige Lösung des Hämatoxylins nimmt im Lichte eine tiefere gelbe Farbe an, röthet sich aber nicht.

Beim Erhitzen im Glasröhrchen zersetzt sich das Hämatoxylin unter Zurücklassung von vieler Kohle, ohne Spuren von Sublimation. Mit Kali erhitzt, liefert es kein Ammoniak.

Das so eben beschriebene krystallisirte Hämatoxylin ist wasserhaltig. Es beginnt schon bei niederen Temperaturen Krystallwasser abzugeben; grössere Krystalle werden in unvollkommen verschlossenen Gläsern leicht trübe, indem sie Wasser zu verlieren scheinen, wenn nicht diese Erscheinung vielleicht auf einer Umsetzung in der Lage der Theilchen beruht. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure, so wie in der trocknen Luft über Schwefelsäure, fangen die Krystalle sehr bald an zu verwittern und geben nach und nach den grössten Theil ihres Wassers ab. Die Trocknung erfolgt vollständig bei 100 bis 120°. Erhitzt man das krystallisirte Hämatoxylin sogleich auf 100°, so schmilzt es in seinem Krystallwasser zu einer röthlichen Masse, die aber beim Zerreiben ihre Farbe fast vollständig wieder verliert. Am besten beginnt

man das Trocknen bei 60—70° und steigert nur allmälig die Temperatur über 100°. Bei 100° werden 16,5 p. c. W. abgegeben.

Immer zeigte sich, dass 11—12 p. c. Wasser sehr leicht entwichen, während die letzten Antheile längerer Zeit und einer höhern Temperatur, selbst bei anhaltendem Auspumpen der Luft, bedürfen.

Das bei 100° getrocknete Hämatoxylin besteht aus:

C	63,19	63,62	63,72	63,66	63,17	40 =	3000,00	63,66
H	4,65	4,70	4,69	4,68	4,70	34 =	212,15	4,50
O						15 =	1500,00	31,84
							4712,15	100,00.

Zur Controle wurde lufttrocknes krystallisirtes Hämatoxylin analysirt.

C	53,78	40	3000,00	53,45
H	5,78	50	311,98	5,55
O	40,44	23	2300,00	41,00
	100,00		5611,98	100,00.

Ausser dem so eben beschriebenen Hydrate wurde noch ein zweites untersucht. Man erhält dieses zweite Hydrat jedesmal, wenn man eine bei Siedehitze gesättigte Lösung von Hämatoxylin in einer verkorkten Flasche erkalten lässt. In diesem Falle scheidet sich das Hämatoxylin erst längere Zeit nach dem vollständigen Erkalten in hellgelben, zu harten Krusten vereinigten, körnigen, aber der Form nach nicht bestimmbaren Krystallen aus. Diese Krystalle sind weit empfindlicher gegen die Einwirkung des Lichtes als das zuerst beschriebene Hydrat. Sie nehmen schon am gewöhnlichen Tageslichte sehr bald eine blasse Fleischfarbe an; im directen Sonnenlichte erfolgt die Veränderung der Farbe in wenigen Minuten. Diese Röthung hängt nicht mit einem Verluste von Wasser zusammen. Die Krystalle verwittern selbst beim Stehen über Schwefelsäure bei der gewöhnlichen Temperatur nicht. Dieses Hydrat enthält nur 3 Atome Wasser.

C	59,71	40	3000,0	59,41
H	5.02	40	249,6	4,95
O	35,26	18	1800,0	35,64
	100,00			100,00.

Bis 120° giebt es 6,25 p. c. W.

Die Säuren, mit Ausnahme der kräftig oxydirenden, äussern nur eine verhältnissmässig geringe Wirkung auf das Hämatoxylin. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich mit gelbrother Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser gelb wird. Der grösste Theil des Hämatoxylins krystallisirt unverändert aus der erkaltenden Lösung, doch bleibt die Mutterlauge roth gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Hämatoxylin in der Kälte mit braungel-

ber Farbe, wie es scheint ohne wesentliche Veränderung auf. Wird die Lösung sogleich mit Wasser verdünnt, so zeigt sie gegen Kali dasselbe Verhalten wie eine wässrige Hämatoxylinlösung. Hat man sie aber längere Zeit, besonders in der Wärme, stehen lassen, so giebt sie beim Sättigen mit Kali einen bräunlichen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Bei stärkerem Erhitzen des Hämatoxylins mit Schwefelsäure wird dasselbe in eine schwarze, in verdünnter Schwefelsäure unlösliche, in reinem Wasser aber mit brauner Farbe etwas lösliche Substanz verwandelt.

Salzsäure färbt sich mit Hämatoxylin purpurroth, beim Abdampfen giebt die Lösung unverändertes Hämatoxylin.

Salpetersäure, sehr verdünnt, röthet die Hämatoxylinlösung. Im concentrirten Zustande zerstört sie dasselbe, selbst in der Kälte, unter heftigem Aufbrausen. Aus der gelben Flüssigkeit krystallisirt beim Abdampfen Kleesäure.

Chromsäure giebt mit dem Hämatoxylin heftiges Aufbrausen und löst es zu einer braunen Flüssigkeit auf, in der kein Hämatoxylin mehr enthalten ist.

Chlor, in eine Lösung von Hämatoxylin geleitet, zerstört dasselbe sehr bald und bildet damit eine gelblichbraune Flüssigkeit, welche beim Abdampfen dunkelbraungelb wird, schwarze Häute absetzt, aber keine krystallisirbare Substanz liefert. Der gebildete Absatz löst sich in Kali und Ammoniak und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren nicht niedergeschlagen. Die mit Essigsäure angesäuerte Lösung giebt mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen braunen schleimigen Niederschlag, der nach wochenlangem Aussüssen noch das Waschwasser bräunlich färbt.

Mit Hausenblasenauflösung giebt das Hämatoxylin eine schwache weissliche Fällung, die beim Erhitzen verschwindet und nach dem Erkalten mit grauer Farbe wieder zum Vorschein kommt.

Die Erzeugung der blauen und rothen Farben, welche das Hämatoxylin liefert, geht, wie schon im Eingange erwähnt, unter dem gleichzeitigen Einflusse der Basen und des Sauerstoffes vor sich. Ohne Luftzutritt giebt das Hämatoxylin mit mehreren Basen ungefärbte Verbindungen.

Barytwasser giebt mit der Lösung des Hämatoxylins in luftfreiem Wasser im ersten Augenblicke einen weissen oder blassblauen Niederschlag, der aber bald an der Luft dunkelblau und später braunroth wird. Durch Zersetzung des braunrothen Productes mit Schwefelsäure erhält man eine braunrothe Flüssigkeit, welche ein Oxydationsproduct des Hämatoxylins enthält. Bei der Auflösung der rothen Barytverbindung in Säuren entwickelt sich keine Kohlensäure.

Kali färbt die Auflösung des Hämatoxylins sogleich veilchenblau, kann

aber die Luft zutreten, so verändert sich diese Farbe zuerst von den Rändern des Gefässes aus in Purpurroth, darauf in Breaungelb und zuletzt in ein schmutziges Braun. Bringt man die Hämatoxylinlösung in einer Glocke über Quecksilber bei abgehaltener Luft mit Kali zusammen, so tritt nur eine helle veilchenblaue Färbung ein. Durch vorsichtiges Hinzulassen von Sauerstoff in die Glocke kann man nach Willkühr die verschiedenen, an freier Luft nach einander erscheinenden Farben festhalten. Es ist indessen nicht gelungen, eins der verschiedenen Producte, welche sich bei der Oxydation des Hämatoxylins unter dem Einflusse des Kalis bilden, zu isoliren. Am leichtesten würde man die blaue Kaliverbindung erhalten können, die in absolutem Alkohol unlöslich ist und in schwarzblauen Flocken sich ausscheidet, wenn eine Lösung von Hämatoxylin in Alkohol mit einer Kalilösung in absolutem Alkohol an der Luft zusammengebracht wird. Kohlensäure scheint sich bei der Oxydation des Hämatoxylins unter dem Einflusse des Kalis nicht zu bilden; die erwähnte blaue Kaliverbindung löst sich in Säuren ohne Brausen, enthält also kein kohlensaures Kali beigemengt. Das braune Endproduct wird durch Säuren nicht ausgefällt. Schwefelsaures Kupferoxyd, zu der mit Essigsäure versetzten Lösung desselben gebracht, giebt einen schleimigen, sehr schwer auszuwaschenden braunen Niederschlag, ähnlich dem aus der gechlorten Flüssigkeit erhaltenen.

Kohlensaures Kali wirkt ähnlich dem reinen, aber weit weniger kräftig, die anfangs blassviolette Mischung wird allmälig roth und zuletzt braun. In sehr concentrirter Lösung bildet sich ein brauner flockiger Niederschlag.

Essigsaures Bleioxyd, sowohl neutrales als basisches, giebt mit der Hämatoxylinlösung einen vollkommen weissen Niederschlag, der sich aber an der Luft sehr schnell unter Sauerstoffaufnahme blau färbt und getrocknet dunkelblau erscheint. Auch bei dieser Oxydation des Hämatoxylins wird keine Kohlensäure gebildet, der in kohlensäurefreier Luft schnell gewaschene blaue Niederschlag braust mit Säuren nicht auf.

Salpetersaures Silberoxyd wird vom Hämatoxylin fast augenblicklich, selbst bei niedriger Temperatur, reducirt, wobei die Lösung, aus welcher das metallische Silber sich abgesetzt hat, eine gelbe Farbe annimmt. Die gelbe Flüssigkeit wird durch Ammoniak nicht wieder roth, mit Kali nimmt sie eine etwas dunklere braune Färbung an. Nach Entfernung des überschüssigen Silbersalzes trocknet sie zu einer gelbbraunen, nicht krystallinischen Masse ein.

Goldchlorid wird allmälig reducirt, beim Erwärmen geschieht die Ausfällung des Goldes augenblicklich. Mit Platinchlorid erfolgt keine Zersetzung. Salpetersaures Quecksilberoxydul erleidet nur eine unvollständige

Reduction. Quecksilberoxyd wird beim Erwärmen mit der Hämatoxylinlösung schwarz. Quecksilberchlorid bleibt unverändert. Bleioxyd färbt sich mit der Lösung des Hämatoxylins zuerst blau, bei längerem Stehen grau, indem metallisches Blei reducirt wird. Schwefelsaures und essigsaures Kupferoxyd geben anfangs schmutzig grünlichgraue Niederschläge, die sich aber sehr schnell schön dunkelblau mit kupferigem Scheine färben. Die getrockneten Niederschläge erscheinen bronzefarben, metallisch glänzend. Zinnchlorür giebt einen rosenrothen, sich nicht verändernden Niederschlag. Eisenalaun erzeugt erst nach einiger Zeit einen geringen schwarzvioletten Niederschlag. Chlorbaryum färbt sich roth und giebt nach einiger Zeit einen rothen Niederschlag. Alaun giebt eine hellrothe Färbung, bringt aber keinen Niederschlag hervor.

Wirkung des Ammoniaks auf das Hämatoxylin. Wird Hämatoxylin unter eine geräumige Glocke gestellt, unter welcher sich zugleich eine Schale mit Ammoniakflüssigkeit befindet, so färbt es sich dunkel purpurroth, ohne jedoch bedeutend sein Gewicht zu vermehren. Die Einwirkung bleibt unvollständig. Uebergiesst man dagegen Hämatoxylin mit wässrigem Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschusse, so löst es sich mit anfangs rosenrother, später prachtvoll purpurrother Farbe auf. Hat man dabei die Luft abgehalten, bringt man z. B. das Hämatoxylin in Ammoniakflüssigkeit, die über Quecksilber abgesperrt ist, so erhält sich die helle Purpurfarbe der Lösung unverändert. Lässt man das Ammoniak aus derselben im luftleeren Raume über Schwefelsäure abdunsten, so krystallisirt unverändertes Hämatoxylin heraus, die Mutterlauge bleibt aber tief roth gefärbt. Auch die in der Wärme bereitete Lösung des Hämatoxylins in Ammoniakflüssigkeit verhält sich auf gleiche Weise. Wird aber die ammoniakalische Lösung der Luft ausgesetzt, so absorbirt sie Sauerstoff, und zwar um so rascher, je mehr freies Ammoniak vorhanden ist. Die Flüssigkeit wird anfangs immer tiefer roth, zuletzt fast undurchsichtig schwarzroth.

Versetzt man die ammoniakalische Lösung, so lange sie noch rein purpurfarbig ist, mit Essigsäure, so wird sie gelb, giebt aber keinen Niederschlag. Hat dagegen die Lösung unter dem Einflusse der Luft und des Ammoniaks bereits eine dunklere kirschrothe Farbe angenommen und man versetzt dann eine Probe derselben mit Essigsäure, so erhält man einen voluminösen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrats. Ersetzt man, sobald diese Reaction sich zeigt, vorsichtig und mit Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses das abdunstende Ammoniak, so krystallisirt aus der Flüssigkeit eine Ammoniakverbindung in violettschwarzen Körnern, die sich in Wasser mit intensiver Purpurfarbe auflöst und deren Lösung mit Säuren, vorzüglich mit Essigsäure, den erwähnten braunrothen Niederschlag liefert.

Der Verf. nennt den Körper, welcher diesen Niederschlag bildet, Hämateïn, die Ammoniakverbindung Hämateïnammoniak.

Bei der Bildung des Hämateïns aus dem Hämatoxylin findet keine Kohlensäurebildung Statt.

Die Darstellung des Hämateïnammoniaks gelingt am besten, wenn man sie mit nicht zu kleinen Mengen ausführt. Man übergiesst z. B. 20 — 25 Grm. Hämatoxylin in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren mit so viel Ammoniakflüssigkeit, als zur Auflösung erforderlich ist. So lange ein grosser Ueberschuss von Hämatoxylin vorhanden ist, kann man die Auflösung unbedenklich durch Anwendung gelinder Wärme unterstützen. In der Kälte erfolgt sie etwas langsam, da das Hämatoxylin sich beim Uebergiesen mit Ammoniak in eine zähe weiche Masse verwandelt. Die Auflösung wird nun unter öfterem Umrühren an der Luft stehen gelassen und ihr von Zeit zu Zeit in kleinen Portionen so viel Ammoniak zugesetzt, dass sie beständig nach Ammoniak riecht. Wenn man versäumt, das verdunstende Ammoniak zu ersetzen, ehe die Reaction beendigt ist, so giebt die Flüssigkeit Krystalle von unverändertem Hämatoxylin, die bei erneuertem Ammoniakzusatze wieder verschwinden. Giesst man aber auf einmal zu viel Ammoniak hinzu, so nimmt die Flüssigkeit an den Rändern eine braungelbe Farbe an, oder wird auch wohl durchaus braun und giebt dann kein Hämateïnammoniak. Bei angemessenem Zusatze von Ammoniak tritt im Laufe von einigen Tagen die schon erwähnte dunkelkirschrothe Färbung ein, wobei die Flüssigkeit, in Masse gesehen, schwarz erscheint. Sie giebt jetzt mit Essigsäure Hämateïn. Bald darauf erscheinen die körnigen Krystalle des Hämateïnammoniaks, die man durch schnelles Abfiltriren, Abwaschen mit etwas kaltem Wasser und Auspressen zwischen Papier von der Mutterlauge trennt. Letztere wird am besten sogleich mit möglichst wenig Essigsäure gefällt, um daraus Hämateïn zu gewinnen. Das stark ausgepresste und von anhängender Mutterlauge befreite Hämateïnammoniak wird mit Papier umwickelt und in trockner Luft getrocknet, wobei es sich unzersetzt erhält. In der Wärme würde es Ammoniak verlieren.

Lässt man die Mutterlauge, aus welcher das Hämateïnammoniak krystallisirt ist, an der Luft verdunsten, so erstarrt sie zuletzt zu einem Brei von rothschwarzen Körnern, und zuletzt trocknet sie zu einer schwarzgrünen, metallisch glänzenden, im durchfallenden Lichte rothen Masse ein. Uebergiesst man diese mit Wasser, so löst sie sich nur wenig mit gelber Farbe auf, sie hat alles Ammoniak verloren und ist fast vollständig in Hämateïn verwandelt. Soll aus der Mutterlauge ein neuer Anschuss von der Ammoniakverbindung erhalten werden, so muss man sie fortwährend ammoniakalisch erhalten.

Kohlensaures Ammoniak giebt mit der Hämatoxylinlösung ebenfalls eine purpurrothe Flüssigkeit, die an der Luft blutroth und zuletzt braun wird, wenn das kohlensaure Ammoniak vorwaltet.

(Schluss folgt.)

Berichtigung, das Uran betreffend, von Rammelsberg.

Rammelsberg war bekanntlich zu sehr abweichenden Resultaten in Bezug auf das Uran gekommen. Er bezeichnet jetzt seine frühere Ansicht als Irrthum und schliesst sich der von Kuehn und auch von Woehler in der siebenten Auflage seines Grundrisses ausgesprochenen Ansicht an, wonach das Uran der Eisenreihe angehört. Als Atomgewicht zieht er die sich bei Zugrundelegung der Resultate von Berzelius ergebende Zahl 803,786 vor.

Berzelius hat gefunden, dass man die Gegenwart beider Oxyde im Uranpecherz sehr gut nachweisen kann, wenn man es in conc. Salzs. auflöst und die Lösung in einem verschlossenen Gefässe mit conc. Schwefels. mischt. Es scheidet sich krystallin. grünes schwefels. Uranoxydul ab und die Lösung ist intensiv gelb gefärbt von Uranoxyd. — Das sogenannte Uranmetall, reine Uranoxydul, löst sich ohne alle Zersetzung in Schwefels. zu einer grünen Flüssigkeit auf.

Das schwefels. Uranoxydul erhält man theils auf dem oben angegebenen Wege, oder indem man Uranchlorürlösung mit Schwefels. versetzt und abdamplt. Es bildet achtseitige, vierflächig zugespitzte, dunkelgrüne, luftbeständige Prismen, die sich in W. nicht ohne Abscheidung eines basischen Salzes lösen. Bis 200° geben die Krystalle nur $\frac{7}{8}$ ihres Wassergehalts ab, im Glühen geht die Schwefels. mit fort. Das Salz enthielt in drei Versuchen 45,1; 46,44; 47,0 Uranoxydul und 28,62; 27,20 Schwefelsäure. Die Formel $UO, SO_3 + 4aq.$ fordert 48,73 UO und 27,02 SO_3. — Das durch Einwirkung des Wassers entstehende hellgrüne basische Salz enthält 20 p. c. Schwefels. und 68,5 Uranoxydul, ist also wohl $= 2\,UO + SO_3 + 3aq.$

Die Formeln der andern Salze gestalten sich nun auch nach Rammelsberg natürlich eben so, wie nach Kuehn (nur natürlich, wegen Vermeidung der halben Atome, doppelt). Nur für den Uranit findet jetzt R. die allgemeine Formel $(3\,RO + P_2O_5) + 2\,(3U_2O_3 + P_2O_3) + 24aq.$ *(Pogg. Ann. LVI. p. 125—135).*

Kleinere Mittheilungen.

Wasserhaltiges Fluorkalium. Wenn man nach H. Rose eine Lösung von Fluorkalium sehr langsam in einem Platingefässe abdampft, bis sich am Boden Krystalle zeigen und dann in eine kalte Platinschale ausgiesst, oder wenn man eine concentrirte Lösung von Fluorkalium mit starkem Alkohol versetzt, so erhält man lange strahlige Krystalle eines sehr zerfliesslichen wasserhaltigen Fluorkaliums, welches 39,3 — 41,9 p. c. Krystallwasser, also 4 Atome (38,34 p. c.) enthält. Fluornatrium nimmt nie Krystallw. auf. Merkwürdig ist, dass wir Fluornatrium, und die Verbindungen des Kaliums mit Chlor, Jod und Brom nur wasserfrei kennen, während Fluorkalium und die Verbindungen des Natriums mit Chlor, Jod und Brom unter Umständen 4 Atome Krystallwasser aufzunehmen im Stande sind. *(Pogg. Ann. LVI. p. 556.)*

Aethiops martialis. Um diesen darzustellen, soll man nach Noel den durch Zersetzung von schwefels. Eisenoxydul mit kohlensaurem Natron erhaltenen Niederschlag schnell auswaschen, abtropfen lassen und in einem gusseisernen Gefässe unter stetem Umrühren austrocknen. Soubeiran erhielt so keinen rein schwarzen *Aethiops*, sondern ein ziemlich kohlensäurereiches Präparat. Ein constantes Product wird sich auf diesem Wege kaum darstellen lassen. *(J. de Ph. 1842. p. 62).*

Louvier's *Unguentum contra tineam* besteht aus 6 Th. Soda, 40 Th. gelöschtem Kalk und 1200 Th. Axungia. Nachdem die Haare abgeschnitten, die Krusten abgeweicht und alle Stellen durch Seifenwasser gereinigt sind, reibt man täglich diese Salbe ein, indem man dabei durch Waschungen u. s. w. für Reinlichkeit sorgt. Später wird ein Pulver aus 15 Th. Aetzkalk und 1 Th. Kohle in die Haare gestreut, wodurch die Haarwurzeln so zerstört werden, dass man die Haare mit der Pincette ohne Schmerz ausziehen kann. Ist diess geschehen, so fährt man mit den Einreibungen fort, bis die Haut wieder ihre gewöhnliche Farbe hat. *(J. de Ph. 1842. p. 65—66).*

Intelligenz-Blatt.

---

welche mit dieser Kunst in praktischer und theoretischer Beziehung sich beschäftigen, insbesondere füe Dilettanten und Freunde der Lustfeuerwerkerei. Vierte, umgearbeitete und bereicherte Ausgabe. Mit Koska's allegorischem Titelkupfer und zahlreichen, in den Text gedruckten Holzschnitten nach Zeichnungen von Haberstrohm. Gr. 8. 15 Bogen compressen Drucks. Eleg. geh. 1 Rthlr. 8 gGr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

3. September 1842. № 38.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber das Hämatoxylin, von O. L. Erdmann.

(Schluss.)

Hämateïn. Im frisch gefällten Zustande erscheint das Hämateïn als ein aufgequollener Niederschlag von rothbrauner Farbe, dem des Eisenoxydhydrats ähnlich. Beim Trocknen wird dasselbe dunkelgrün, metallisch glänzend, in dünnen Schichten roth durchscheinend; das Strichpulver dagegen erscheint beständig rothbraun; je feiner die grüne Masse zerrieben wird, um desto heller und reiner roth wird die Farbe, der des Rotheisensteines ähnlich. In kaltem Wasser ist das Hämateïn nur langsam löslich, leichter in siedendem, ohne sich jedoch beim Erkalten wieder auszuscheiden. Die Lösung hat eine gelbbraune Farbe. Dampft man die siedend bereitete Lösung schnell ab, so erscheinen an der Oberfläche metallisch glänzende schmutziggrüne Blättchen von Hämateïn, die beim Umrühren untersinken und durch neue ersetzt werden. Die bis auf ein kleines Volumen abgedampfte Lösung liefert beim Erkalten krystallinische Körner von Hämateïn, oder sie erstarrt zu einer gallertartigen Masse von rothbrauner Farbe, in der sich beim Zerrühren in Wasser kleine glimmernde krystallinische Blättchen wahrnehmen lassen, die unter dem Mikroskope als durchsichtige abgerundete und übereinandergehäufte Schuppen von röthlicher Farbe erscheinen. In Alkohol ist das Hämateïn mit rothbrauner Farbe löslich und zwar in der Wärme wenig mehr als in der Kälte. In Aether löst es sich wenig mit bernsteingelber Farbe. Beim Glühen giebt es eine voluminöse Kohle. In Kali löst sich das Häma-

teïn mit blauer, an der Luft bald in Roth und Braun übergehender Farbe, in Ammoniak mit prächtig purpurrother Farbe auf, die bei Luftzutritt sich bald in Braun verändert. Das Hämateïn ist nicht stickstoffhaltig. In Salpetersäure löst es sich anfangs mit purpurrother Farbe, die aber bald in Gelb übergeht. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst es sich zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser gelb wird. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt der grösste Theil wieder als hellbraunes Pulver nieder. Essigsäure löst das Hämateïn weniger reichlich auf als die Mineralsäuren.

Das Hämateïn besteht aus:

C	62,78	62,93	62,23	62,68	40	3000,0	62,66
H	4,13	4,18	4,18	4,15	30	187,2	3,91
O					16	1600,0	33,43
							100,00.

Das Hämatoxylin nimmt hiernach unter dem Einflusse des Ammoniaks 3 At. Sauerstoff auf, wovon 2 At. sich mit 4 At. Wasserstoff vereinigen und als Wasser austreten.

Die Lösung des Hämateïns, selbst wenn sie freie Essigsäure enthält, giebt mit den Salzen des Bleioxyds und Kupferoxyds blaue Niederschläge.

Hämateïnammoniak. Diese Verbindung erscheint dem blossen Auge als ein blauschwarzes oder richtiger violettschwarzes körniges Pulver. Unter dem Mikroskope erkennt man die Körner als durchsichtige violette vierseitige Prismen. In Wasser ist das Hämateïnammoniak leicht mit intensiver Purpurfarbe löslich; mit Alkohol giebt es eine braunrothe Lösung, die aber bei Wasserzusatz purpurroth wird. Beim Erhitzen bis auf 100° verliert das Hämateïnammoniak Ammoniak und Wasser, es kann deshalb nur bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet werden, und selbst hierbei wird es bisweilen, wenn es noch sehr feucht war, theilweise zersetzt, so dass es beim Auflösen in wenig Wasser Hämateïn zurücklässt, welches weit schwieriger in Wasser löslich ist. Um es unzersetzt zu erhalten, muss es, ehe es in den trocknen Raum gebracht wird, so stark als möglich zwischen Papier ausgepresst werden. Im trocknen Zustande zersetzt es sich, unter eine Glocke über Schwefelsäure gebracht, durchaus nicht, selbst im luftleeren Raume bleibt es unzersetzt. Dagegen wurde schon früher angeführt, dass die wässrige Lösung des Hämateïnammoniaks beim freiwilligen Verdunsten an der Luft Ammoniak verliert und sich in Hämateïn verwandelt. Noch leichter erfolgt die Zersetzung beim Verdampfen der Lösung in gelinder Wärme, am schnellsten in der Siedehitze. Die leichte Zer-

setzbarkeit der Verbindung unter dem Einflusse des verdunstenden Wassers zeigt sich am auffallendsten, wenn man eine dünne Schicht der concentrirten wässrigen Lösung des Hämateïnammoniaks in den luftleeren Raum über Schwefelsäure bringt. Nach kurzer Zeit ist mit dem verdunstenden Wasser das Ammoniak entwichen, der trockne Rückstand ist fast reines Hämateïn, das man durch Abwaschen mit etwas kaltem Wasser von noch anhängenden Spuren der Ammoniakverbindung trennen kann, welche der Zersetzung entgangen sind. Auch die Lösung des Hämateïnammoniaks in absolutem Alkohol erleidet beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure eine Zersetzung, indessen entweicht hier das Ammoniak weniger vollständig als aus der wässrigen Lösung.

Das Hämateïnammoniak besteht aus:

C	56,26	40	3000,0	56,29
H	5,17	44	274,5	5,15
N	6,82	4	354,0	6,64
O	31,75	17	1700,0	31,92
	100,00		5328,5	100,00.

Hiernach nimmt 1 At. Hämateïn 2 At. Ammoniak und 1 At. Wasser auf, um Hämateïnammoniak zu bilden. Da aber 2 At. Ammoniak 2 Atom Wasser erfordern, um Ammoniumoxyd zu bilden, so muss das Hämateïn bereits 1 Atom Wasser fertig gebildet enthalten und als $C_{40}\ H_{28}\ O_{15} + H_2O$ betrachtet werden, das Hämateïnammoniak aber als $C_{40}\ H_{28}\ O_{15} + 2\ N_2H_8O$.

Das Hämateïnammoniak giebt mit den meisten Metallsalzen gefärbte Niederschläge, namentlich mit essigsaurem Bleioxyd einen dunkelblauen Niederschlag, mit Chlorbaryum eine dunkel purpurrothe Fällung, die sich an der Luft bald schmutzigbraun färbt; mit salpetersaurem Silber erfolgt sogleich Reduction von metallischem Silber, mit schwefelsaurem Kupferoxyd bildet sich ein blauer, ins Violette geneigter Niederschlag, mit Zinnchlorür violetter Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul anfangs schwacher Niederschlag, später Reduction, mit schwefelsaurem Zinkoxyd schmutzig-braunvioletter Niederschlag, mit salpetersaurem Wismuthoxyd prachtvoll violetter Niederschlag, mit Eisenalaun schwarzer Niederschlag, mit Eisenchlorür violetter Niederschlag; Quecksilberchlorid ist ohne Wirkung.

Kali löst das Hämateïnammoniak mit blauer Farbe unter Austreibung des Ammoniaks auf.

Es liess sich erwarten, dass der mit Bleisalzen erzeugte blaue Niederschlag ein Mittel abgeben werde, um die gefundene Zusammensetzung der

Ammoniakverbindung zu controliren. Diess fand sich jedoch nicht bestätigt. Beim Zusammenbringen der Lösung des neutralen Hämateïnammoniaks mit neutralem essigsaurem Bleioxyd wurde die Flüssigkeit stets sauer, gleichviel, ob die Bleilösung in die Lösung des Ammoniaksalzes oder umgekehrt gegossen wurde, der Niederschlag musste also ein basisches Salz sein. Beim Auswaschen der Niederschläge zeigte sich ferner, dass das Waschwasser nur in der ersten Zeit farblos ablief, bald aber bräunlich gefärbt. Diese Färbung nahm zu in dem Maasse, als der Niederschlag der Einwirkung von Feuchtigkeit und Luft ausgesetzt blieb. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass das Hämateïn unter dem Einflusse des damit verbundenen Bleioxyds in derselben Weise einen fortdauernden Verwesungsprocess erleidet, wie in Berührung mit den Alkalien. In der That verhielt sich das eingedampfte Waschwasser ganz der Lösung des Productes ähnlich, welches durch die oxydirende Wirkung der Luft bei Gegenwart von Alkalien auf Hämatoxylin entsteht; es wurde von Kali und Ammoniak nicht wieder blau oder roth gefärbt.

Die Analysen der Bleiverbindungen zeigten bei constantem Gehalte an C. eine stete Abnahme an H. mit der Dauer des Auswaschens.

Schliesslich ist noch der angeblichen Reduction des Hämatoxylins durch Schwefelwasserstoff, Wasserstoff im Entwickelungsmomente u. s. w. zu gedenken. Da das Hämatoxylin an sich nicht roth ist, so müssen sich die Angaben Kuhlmann's auf eine hämateïnhaltige Lösung des Farbestoffes beziehen. In der That wird eine unter Einfluss von Ammoniak und Sauerstoff geröthete Lösung von Hämatoxylin durch Schwefelwasserstoff bald entfärbt und giebt bei gehöriger Concentration fast vollkommen farblose Krystalle von Hämatoxylin. Leitet man ferner durch eine Auflösung von Hämateïn in Wasser Schwefelwasserstoff, so hellt sich ihre Farbe bedeutend auf und sie scheint kaum mehr Hämateïn zu enthalten. Indessen findet in der That bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf das Hämateïn keine Reduction zu Hämatoxylin Statt. Lässt man die hell gewordene Flüssigkeit bei abgehaltener Luft verdunsten, so nimmt sie in dem Maasse, als das Schwefelwasserstoffgas entweicht, wieder ihre dunkle Farbe an; beim Eintrocknen erhält man einen Rückstand von Hämateïn und keine Spur von Hämatoxylinkrystallen. Das Schwefelwasserstoffgas wirkt also, wie schon Chevreul angegeben hat, nur wie jede andere schwache Säure, sie modificirt die Farbe, indem sie sich mit dem gerötheten Farbestoffe verbindet. Um noch mehr Gewissheit hierüber zu erlangen, zerlegte man die blauen Niederschläge, welche durch Fällung von Hämateïnlösungen mittels Kupfer- und Bleisalzen erhalten worden waren, so wie den an der Luft blau gewordenen Niederschlag, welcher durch Fällung von Hämatoxylin mit Bleizucker ent-

standen war, durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelkupfer u. Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeiten erschienen hell gelbbraun. Beim Abdampfen hinterliessen sie sämmtlich Hämateïn, welches zu glänzenden grünen Krusten eintrocknete. Eben so wenig vermochte man eine Reduction von Hämateïn durch Schwefelwasserstoffammoniak zu bewirken. Hämateïnammoniak wurde in Schwefelwasserstoffammoniak gelöst und die Lösung durch Salzsäure zersetzt und eingetrocknet. Sie lieferte Hämateïn. Was das Verhalten des Wasserstoffes im Entwickelungsmomente anbetrifft, so wurden darüber nur einige oberflächliche Versuche angestellt, welche keine ganz positiven Resultate lieferten. Bringt man Hämateïn, in Wasser zerrührt, mit Zink und Salzsäure zusammen, so löst sich das Hämateïn allerdings bald mit hell gelbbrauner Farbe auf, und die Wasserstoffentwickelung scheint viel geringer zu sein, als man nach den angewandten Mengen von Zink und Säure erwarten sollte. Die helle bräunliche Flüssigkeit setzt nach dem Abfiltriren an der Luft bald eine kleine Menge eines violetten zinkhaltigen Niederschlages ab, indessen kann hierbei nur eine sehr geringe Sauerstoffabsorption Statt finden; die Luft in einer Glocke, in welcher man die Lösung über Quecksilber stehen liess, verringerte ihr Volumen nicht merklich. Am meisten spricht für eine wirkliche Reduction des Hämateïns durch Wasserstoff der Umstand, dass die mit Wasserstoff in der oben angegebenen Weise behandelte Lösung des Hämateïns beim Versetzen mit Alkalien sogleich einen reichlichen, fast weissen oder doch sehr blassvioletten zinkhaltigen Niederschlag giebt, der erst an der Luft sich schmutzig-dunkelviolett färbt, ähnlich dem Niederschlage, welchen die Zinksalze mit dem Hämateïnammoniak geben. *(J. f. prakt. Chem. XXVI. p.* 193—216.

Ueber die Einwirkung des Wassers auf alkalische Schwefelmetalle und Haloidsalze, von H. Rose.

Folgende Untersuchungen beschäftigen sich mit Beantwortung der bekannten Frage, ob Haloidsalze in W. sich als solche, oder als wasserstoffsaure Oxyde in Wasser auflösen; sie zeigen, dass bald das eine, bald das andre geschehen kann und geben ein Mittel an, diess zu erkennen; sie geben ferner manchen interessanten Aufschluss über die Natur der sogenannten Chlorsalze im Verhältnisse zu den Schwefel- und Fluorsalzen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das einfache Schwefelkalium bei seiner Auflösung in Wasser zersetzt wird. Aber wenn eine Zersetzung dabei

erfolgt, so findet sie auf eine ganz andere Art Statt, als man sich dieselbe vorgestellt hat. Der Verf. hat kürzlich gezeigt, dass die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden bei ihrer Behandlung mit Wasser in Sulphhydrür und in das Oxyd des Metalls zerfallen, und diese Zersetzung wird offenbar durch die Neigung des Schwefels bedingt, Schwefelsalze zu bilden. Dass das einfache Schwefelkalium auf ähnliche Weise in Sulphhydrür und in freies Kali bei Behandlung mit Wasser zerlegt wird. kann nicht so deutlich unmittelbar durch Versuche bewiesen werden, wie beim Schwefelbaryum; denn beide Körper, Kali und Sulphhydrür, haben eine ähnliche Auflöslichkeit im Wasser und in Alkohol, so dass sie durch dieses Auflösungsmittel nicht, selbst nicht einmal theilweise, getrennt werden können.

Es kann indessen aus einigen Eigenschaften der Auflösung des einfachen Schwefelkaliums geschlossen werden, dass dasselbe bei der Behandlung mit Wasser zersetzt wird. Es spricht dafür das auffallende Verhalten der Auflösung gegen geröthetes Lackmuspapier, das durch dieselbe gebläut wird, wodurch man freies Kali darin vermuthen könnte. Chlorkalium, sowie auch Brom- und Jodkalium, zeigen in ihrer Auflösung bekanntlich kein ähnliches Verhalten.

Das einfach Schwefelkalium, so wie das einfach Schwefelnatrium, entwickeln bei ihrer Auflösung in Wasser eine bedeutende Wärme. Diese Thatsache giebt wenigstens Berthier an. Sind diese Schwefelmetalle mit Kohle gemengt, so entzündet sich dieselbe, wenn sie befeuchtet werden.

Die höheren Schweflungsstufen des Kaliums nehmen nicht Schwefelwasserstoff auf; und dass im Gegentheile Schwefel aus der Auflösung des Sulphhydrürs Schwefelwasserstoffgas entwickeln kann, hat schon Thénard gezeigt. Sie bilden daher bei der Behandlung mit Wasser kein Sulphhydrür; auch verhalten sie sich gegen elektronegative Schwefelverbindungen nicht als Schwefelbasen und bilden mit ihnen keine Schwefelsalze. Es ist daher kein Grund vorhanden, bei ihrer Auflösung in Wasser eine Zersetzung anzunehmen. Die höchste Schweflungsstufe des Kaliums bringt, mit schwefelsaurem Kali gemengt, und mit ihr die bekannte *Hepar sulphuris* bildend, eine Erniedrigung der Temperatur bei Auflösung in Wasser hervor.

Schwefelkalium sowohl wie Schwefelnatrium, wenn sie aus den neutralen schwefelsauren Salzen vermittelst Glühen mit Kohle erhalten worden sind, enthalten immer von einer höheren Schweflungsstufe. Die Menge derselben scheint weit bedeutender zu sein, als dass man sie der Wirkung der Kieselerde und der Thonerde von der Masse des Tiegels oder des Glases auf das schwefelsaure Alkali beim Glühen zuschreiben kann.

Bei der Erzeugung der Schwefelverbindungen der alkalischen Erden scheint, wie der Verf. vor Kurzem bemerkt hat, dieses entweder nicht, oder wenigstens in einem weit weniger bedeutenden Grade Statt zu finden.

Was die Fluorverbindungen betrifft, so ist es nicht zu läugnen, dass Fluor fast eben so gut Verbindungen bildet, welche man Fluorsalze nennen könnte, wie sie der Schwefel in den Schwefelsalzen zeigt. Fluorkiesel, Fluorbor und andere stark elektronegative Fluormetalle bilden mit basischen Fluormetallen so viele und so ausgezeichnete Reihen von krystallisirbaren Salzen, dass man in der That bei diesen dieselbe Mannigfaltigkeit wieder finden kann, wie wir sie bei den Verbindungen stark elektronegativer Schwefelmetalle, wie Schwefelarsenik, Schwefelantimon u. s. w., mit basischen Schwefelmetallen antreffen.

So wie die alkalischen Schwefelmetalle Sulphhydrüre mit Schwefelwasserstoff bilden, so verbinden sich die alkalischen Fluormetalle mit Fluorwasserstoff zu krystallisirbaren Verbindungen. Ob aber bei der Auflösung der alkalischen Fluormetalle in Wasser dieselben in solche Verbindungen und in Alkali zerfallen, lässt sich gewiss in sofern schwer entscheiden, als, wenn diess wirklich Statt finden sollte, diese sehr leicht wieder alkalisches Fluormetall bilden. Dumas giebt zwar an, dass die alkalischen Fluormetalle in der That durch Wasser diese Zerlegung erleiden, führt aber die Untersuchungen darüber nicht an. Der Verf. hat sehr viele Versuche darüber angestellt, um aus der Auflösung des Fluorkaliums die Verbindung desselben mit Fluorwasserstoff und freies Kali abzuscheiden. Es glückte aber diess weder durch Krystallisation, noch durch Behandlung der sehr concentrirten Auflösung mit Alkohol, durch welchen aus derselben nur wasserhaltiges Fluorkalium abgeschieden wurde, während eine sehr geringe Menge von Fluorkalium im Alkohol aufgelöst blieb.

Diese Versuche scheinen daher entscheidend dafür zu sprechen, dass das Fluorkalium bei seiner Behandlung mit Wasser nicht in jene erwähnte Verbindungen zerfällt. Nur einige Eigenschaften, die Berzelius von den alkalischen Fluormetallen angiebt, können uns auf die, aber immer nur sehr entfernte Vermuthung bringen, dass dieselben dennoch unter gewissen Umständen die oben erwähnte Zersetzung erleiden können. Dahin gehört die auffallende alkalische Reaction, welche die Auflösungen der alkalischen Fluormetalle gegen Lackmuspapier zeigen; ferner die Eigenschaft der Auflösung des Fluorkaliums, selbst der kaltbereiteten, das Glas stark anzugreifen, so wie auch durch Essigsäure, wenn sie damit bei sehr gelinder Wärme zur Trockne abgedampft wird, ein Salz zu geben, das in concentrirter Auflösung sich neutral verhält, aber freilich bei starker Verdünnung sauer wird und

freie Essigsäure enthält. Es ist besonders aber die Eigenschaft des Fluorammoniums, in seiner Auflösung selbst bei gewöhnlicher Temperatur, leichter und schneller freilich beim Abdampfen durch Wärme, in Ammoniak, welches sich verflüchtigt und in die Verbindung von Fluorammonium mit Fluorwasserstoff zu zerfallen, die zu der oben erwähnten Annahme berechtigen könnte.

Wir können indessen jetzt die Annahme, dass die alkalischen Fluormetalle bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen, nur als eine sehr entfernte und gewagte Vermuthung aufstellen. Sollte sie sich bestätigen, so zersetzen dieselben das Wasser auf ähnliche Weise, wie es die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden thun. Aber die Zersetzung des Wassers durch Schwefel- und Fluormetalle findet dann auf eine ganz andere Weise Statt, als man sie bisher angenommen hat, und sie wird durch die Neigung dieser Verbindungen, Schwefelsalze und Fluorsalze zu bilden, bedingt.

Eine ähnliche Neigung finden wir bei den Chlormetallen nicht. v. Bonsdorff hat zwar mehrere Salze als Chlorsalze beschrieben, welche das Quecksilber-, Platin-, Goldchlorid und andere Chlormetalle mit elektropositiven Chlormetallen bilden; aber mit Recht macht Berzelius gegen die Annahme von Chlorsalzen den Grund geltend, dass gerade stärk elektronegative Chlormetalle entschieden keine Neigung haben, sich mit elektropositiven Chlormetallen zu verbinden. So lange man nicht Verbindungen dieser Art dargestellt hat, muss man die von v. Bonsdorff als Chlorsalze betrachteten Salze für Doppelsalze halten.

Bekanntlich ist die Frage, ob sich die Chlormetalle als solche in W. auflösen, noch unentschieden. Sérullas schloss aus dem Verhalten des Chlorjods zu W., dass dieses unzersetzt gelöst werde, da man es durch Schwefels. unzersetzt ausfällen könne.

Dumas meint hingegen, dass diese Erscheinungen durchaus nicht zu dieser Annahme berechtigen, indem die Schwefelsäure, durch ihre grosse Verwandtschaft zum Wasser, nicht bloss dasselbe anderen Substanzen entziehen, sondern auch gleichsam durch prädisponirende Verwandtschaft die Bildung desselben aus Sauerstoff und Wasserstoff veranlassen könne.

Dumas nimmt im Gegentheil an, dass das erwähnte Chlorjod das Wasser zersetze, dass hingegen eine andere Verbindung von Chlor und Jod, welche aus gleichen Atomen von beiden Elementen besteht, unzersetzt vom Wasser aufgelöst werde, weil dieser Auflösung, welche von braunrother Farbe ist, durch Aether alles Chlorjod entzogen werden kann, wobei das Wasser ungelöst und farblos zurückbleibt, während aus der ätherischen Auflösung

durch Abdampfung dieses Chlorjod mit unveränderten Eigenschaften wieder erhalten werden kann. Da das Chlorjod, im Maximum von Chlor, durch Aether aus seiner wässrigen Auflösung nicht ausgezogen wird, so wird, nach Dumas, durch dasselbe das Wasser zersetzt, während Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Eisenchlorid, da dieselben aus ihren wässrigen Auflösungen durch Aether aufgenommen werden, das Wasser nicht zu zersetzen im Stande sind.

So interessant diese Bemerkungen von Dumas sind, so macht Berzelius doch mit Recht darauf aufmerksam, dass sie eigentlich das nicht ganz beweisen, was sie beweisen sollen, indem man andererseits eben so gut annehmen kann, dass die Verwandtschaft des Aethers zu den oben genannten Chlorverbindungen die Zersetzung der chlorwasserstoffsauren Salze und die Bildung von Wasser veranlassen könne. Berzelius meint, dass andere Gründe gegen die Existenz chlorwasserstoffsaurer Salze bindender wären, als die von Dumas angeführten, z. B. dass eine Auflösung von Chlornatrium, die, nach letzterer Ansicht, eine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Natron wäre, bei der gewöhnlichen Lufttemperatur, in Folge der Tension des Wassers, allmälig zu Chlornatrium eintrocknet, wobei man wohl nicht sagen könnte, dass, im Fall es ein chlorwasserstoffsaures Natron gäbe, der Wasserstoff der Säure und der Sauerstoff des Alkalis Abdunstungsvermögen oder Tension wie Wasser besitzen, noch ehe sie zu solchem verbunden sind.

Chevreul machte darauf aufmerksam, dass trockne Chlorverbindungen von solchen Metallen, deren Oxyde gefärbte Sauerstoffsalze hervorbringen, immer andere Farben zeigten, als die ihnen entsprechenden Salze, dass aber dieselben Chlorverbindungen, im Wasser aufgelöst, Farben zeigten, welche mit denen von letzteren übereinstimmten, woraus man schliessen könnte, dass jene Chlormetalle, in Wasser aufgelöst, auch Salze oder chlorwasserstoffsaure Oxyde wären. Indessen eben so gut, wie die trocknen Chlormetalle eine andere Farbe haben können, als ihre Auflösungen, oder auch nur, als ihre Verbindungen mit Krystallisationswasser, so können auch wasserfreie Sauerstoffsalze ganz anders gefärbt sein, als ihre Auflösungen und ihre Verbindungen mit Krystallisationswasser, und bei denselben Metallen, wo ein Unterschied der Farbe bei trocknen und aufgelösten Chlorverbindungen Statt findet, findet ein ähnlicher auch bei den wasserfreien Sauerstoffsalzen und ihren wässrigen Auflösungen Statt.

In neuester Zeit hat nur Wilson über die Einwirkung des Wassers auf Chlormetalle einige Untersuchungen angestellt, die ihn zu der Ueberzeugung gebracht haben, dass dieselben durchs Wasser nicht zersetzt werden. Wenn man auch annehmen will, sagt er, dass Kalium, Zink, Eisen u. s. w.

genug Verwandtschaft besitzen, um in den Chlorverbindungen das Wasser zu zersetzen, so kann diess doch nicht vom Golde vermuthet werden, dessen Verwandtschaften sehr schwach sind, und welches ausserdem zum Chlor eine geringere Verwandtschaft hat, als der Wasserstoff. Aber wenn man auch behaupten wolle, das Goldchlorid sei eine Verbindung von Goldoxyd und Chlorwasserstoffsäure, so müsste diess auch bei dem Goldbromid der Fall sein. Aber die Chlorwasserstoffsäure ist eine weit stärkere Säure als die Bromwasserstoffsäure, so dass also diese durch jene aus dem Goldoxyde ausgetrieben werden müsste. Vermischt man aber Goldchlorid mit Bromwasserstoffsäure, so entsteht dunkelrothes Goldbromid und Chlorwasserstoffsäure, die davon abdestillirt werden kann, so wie man auch das Goldbromid durch Aether aus der Flüssigkeit zu entfernen im Stande ist. Diess ist gerade das Gegentheil von dem, was Statt finden müsste, wenn die Lösung ein chlorwasserstoffsaures Goldoxyd enthielte; es steht aber in Uebereinstimmung mit der Ansicht, dass Chlor sich mit dem stärkeren Radical, dem Wasserstoff, während das schwächere Brom sich mit dem schwächeren Radical, dem Golde, verbindet.

Aber selbst die eifrigsten Anhänger von der Ansicht, dass die Chlorverbindungen sich unzersetzt im Wasser auflösen können, müssen zugeben, dass diess nicht bei allen Statt findet. Jeder Chemiker ist gewiss der Meinung, dass namentlich die stark flüchtigen Chloride, wie die Chloride des Phosphors, des Bors, des Kiesels und andere das Wasser zersetzen, und eine Sauerstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure bilden.

Ueberhaupt nimmt man an, ohne es allgemein bestimmt ausgesprochen zu haben, und ohne eine scharfe Gränze zu ziehen, dass alle Chloride, welche starke Säuren bildenden Oxyden entsprechen, bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen. Der Streit betrifft daher nur die Chlormetalle, welche basischen Oxyden entsprechen.

Die genannten flüchtigen Chloride, auch wenn sie von einem festen Aggregatzustande sind, wie das der Phosphorsäure entsprechende feste Phosphorchlorid, erzeugen bei ihrer Zersetzung durch Wasser eine sehr bedeutende Temperaturerhöhung. In einigen, aber seltenen Fällen könnte die Temperaturerhöhung, aber nur zum Theil, dem Umstande zugeschrieben werden, dass einige wenige dieser Chloride von flüssigem Aggregatzustande mit wenig Wasser ein festes Hydrat bilden, und erst durch mehr hinzugefügtes Wasser zersetzt werden. Diess ist bei dem Zinnchloride der Fall, aber von den meisten der übrigen flüchtigen und flüssigen Chloride ist ein solches festes Hydrat nicht bekannt, und existirt wohl nicht. Diese Temperaturerhöhung kann daher nur der Ursache zugeschrieben werden, dass die Bestandtheile

der erwähnten Chloride mit den Bestandtheilen des Wassers Verbindungen bilden.

Bemerken wir daher eine Temperaturerhöhung bei der Auflösung eines Chlormetalls in Wasser, so können wir daraus schliessen, dass es durch die Bestandtheile des letzteren zersetzt worden ist, und neue chemische Verbindungen gebildet hat. Diees ist um so mehr der Fall, wenn das Chlormetall von einem festen Aggregatzustande ist.

Bemerken wir hingegen bei der Auflösung eines festen Chlormetalls im Wasser eine Erniedrigung der Temperatur, so haben sich hierbei keine chemischen Verbindungen gebildet, wenigstens ist das Wasser hierbei nicht zersetzt worden. Es tritt indessen hierbei noch ein Umstand ein, der in vielen Fällen die Entscheidung schwierig macht. Sehr viele feste Chlormetalle, welche gewiss nicht das Wasser zu zersetzen im Stande sind, entwickeln oft eine sehr bedeutende Wärme bei ihrer Auflösung, wie z. B. Chlorcalcium. Aber diess sind nur solche Chlormetalle, welche sich mit Krystallisationswasser verbinden, und die Temperaturerhöhung rührt von der Aufnahme desselben her.

Die wasserfreien Chlormetalle, welche sich nicht mit Krystallisationswasser zu verbinden im Stande sind, entwickeln Kälte aus denselben Gründen, wie alle die wasserfreien Sauerstoffsalze bei ihrer Auflösung im Wasser, die nicht Krystallisationswasser aufnehmen können.

R. fand, dass Erzeugung von Kälte Statt fand, als er folgende Salze im Wasser auflöste: schwefelsaures Kali, schwefelsaures Ammoniumoxyd, chlorsaures Kali, einfach und zweifach chromsaures Kali, salpetersaures Bleioxyd, salpetersaure Baryterde, salpetersaures Natron, salpetersaures Kali.

Bei der Auflösung dieser Salze im Wasser findet indessen ein bemerkenswerther Unterschied Statt. Die erstgenannten von ihnen bewirken hierbei eine Temperaturerniedrigung von wenigen Graden, während dieselbe bei der Auflösung des salpetersauren Natrons und des salpetersauren Kalis sehr beträchtlich ist. Die grössere Löslichkeit im Wasser kann zum Theil Ursache von dieser Verschiedenheit sein, aber sie ist nicht die alleinige, da gerade chlorsaures Kali eine stärkere Erniedrigung der Temperatur bei der Auflösung im Wasser hervorbringt, als schwefelsaures Ammoniumoxyd und chromsaures Kali, obgleich letztere Salze bei der gewöhnlichen Temperatur leichtlöslicher sind, als ersteres.

Bei den wasserfreien Chlormetallen, dem Chlorkalium, dem Chlornatrium und dem Chlorammonium findet ein ähnlicher, aber noch stärkerer Unterschied Statt, und wir können vielleicht eine Erklärung der erwähnten Anomalie aus dem Verhalten dieser Chlorverbindungen bei der Auflösung in Wasser erhalten. Von allen Salzen erzeugt Chlorammonium bei der Auflösung

in Wasser die stärkste Kälte; bei nicht sehr grossen Quantitäten des Salzes wird die Temperatur bei der Auflösung mehrere Grade unter den Gefrierpunkt herabgedrückt, wenn auch die Lufttemperatur nicht unbedeutend ist. Auch Chlorkalium erzeugt bei seiner Auflösung in Wasser eine starke Temperaturerniedrigung, die indessen lange nicht so bedeutend wie die ist, welche Chlorammonium unter denselben Umständen hervorbringt. Dahingegen ist die Temperaturerniedrigung bei der Auflösung des Chlornatriums sehr gering.

Der Grund dieser Erscheinung ist offenbar der, dass Chlornatrium allerdings unter gewissen Umständen Krystallwasser aufzunehmen im Stande ist. Wir wissen, dass es mit 4 Atomen Krystallwasser bei niedriger Temperatur anschiesst, dass aber die Verwandtschaft zum Krystallwasser beim Chlornatrium so gering ist, dass das wasserhaltige Salz nur bei niedriger Temperatur bestehen kann.

Aehnliche Ursachen finden wahrscheinlich auch bei der Auflösung der Sauerstoffsalze Statt.

Die wasserfreien Sauerstoffsalze verhalten sich vollkommen eben so gegen Wasser wie andere Salze, die die ganze Menge von Krystallisationswasser, mit welcher sie sich verbinden können, aufgenommen haben. Alle diese zeigen bei der Auflösung in Wasser eine Erniedrigung der Temperatur, während, wenn man sie im wasserfreien Zustande mit Wasser behandelt, eine Temperaturerhöhung dadurch Statt findet. So löst sich krystallisirtes kohlensaures Natron unter Erniedrigung, wasserfreies unter Erhöhung der Temperatur in Wasser auf.

Die Chlormetalle, welche das Wasser nicht zersetzen, haben auch darin die grösste Aehnlichkeit mit den ihnen entsprechend zusammengesetzten Sauerstoffsalzen. Krystallisirtes Chlorcalcium entwickelt Kälte bei der Auflösung, während wasserfreies Chlorcalcium dabei eine sehr bedeutende Wärme zeigt.

Diese grosse Analogie zwischen den Sauerstoffsalzen und den ihnen entsprechenden Chlormetallen, sowohl im wasserfreien als auch im wasserhaltigen Zustande, ist bemerkenswerth.

Unter denjenigen Chlorverbindungen, welche bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen, giebt es einige, welche sich mit Wasser zu einem festen Hydrate verbinden können, wie z. B. Zinnchlorid. Wenn das Hydrat desselben in Wasser aufgelöst wird, so entsteht dadurch eine Temperaturerniedrigung, während bekanntlich eine bedeutende Wärme durch Behandlung des wasserfreien Zinnchlorids mit Wasser erzeugt wird. Es ist diess ein Beweis, dass das Hydrat aus chlorwasserstoffsaurem Oxyde besteht.

Dass zwischen den Chlormetallen, welche das Wasser zersetzen, und denen, welchen diese Eigenschaft abgeht, eine ziemlich scharfe Gränze gezogen werden kann, ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen.

Die Salze gewisser Oxyde, wie die des Antimon- und des Wismuthoxyds, so wie auch die des Quecksilberoxyds, werden bekanntlich durch Wasser zersetzt, indem dasselbe aus ihnen entweder ein basisches Salz, oder selbst bisweilen reines Oxyd abscheiden kann. Diese Eigenschaft rührt offenbar davon her, dass, wie R. vor einiger Zeit gezeigt hat, das Wasser in diesen Fällen als Base auftritt, und jene Oxyde aus dem Grunde abscheidet, weil sie als Basen schwächer sind als das Wasser, wenigstens gegen gewisse Säuren.

Die dem Antimon- und dem Wissmuthoxyde analog zusammengesetzten Chlorverbindungen des Antimons und des Wismuths verhalten sich gegen Wasser wie die ihnen entsprechenden Sauerstoffsalze. Das Wasser scheidet aus ihnen ein sogenanntes basisches Chlormetall ab, das heisst, eine Verbindung von Oxyd und Chlorid.

THÉNARD hat die Ausscheidung des Oxyds aus dem Chlorwismuth und dem Chlorantimon durch Wasser als einen Beweis angesehen, dass dasselbe diese Chlormetalle zersetzt und in chlorwasserstoffsaure Oxyde umwandelt. DUMAS bestreitet die Richtigkeit dieser Annahme, indem er meint, dass diese Chloride, der feuchten Luft ausgesetzt, Wasser absorbiren können, und dabei kein Oxyd abscheiden, was erst der Fall ist, wenn man dieselben plötzlich mit Wasser behandelt, wodurch Temperaturerhöhung entsteht, die die einzige Ursache der Zersetzung wäre.

Diese Thatsache ist indessen nicht ganz richtig. Jene Chloride werden im reinen Zustande durch eine sehr geringe Menge von Wasser zersetzt, und durch sich ausscheidendes Oxyd milchicht. Diess ist auch der Fall, wenn sie der Luft ausgesetzt werden und Feuchtigkeit aus ihr anziehen, wodurch gewiss jede Temperaturerhöhung unmerklich wird. Nur wenn sie Chlorwasserstoffsäure enthalten, wie diess namentlich beim Chlorantimon häufig der Fall ist, können sie oft ohne Oxyd abzuscheiden mit einer beträchtlichen Menge von Wasser verdünnt werden.

Dass Chlorantimon und Chlorwismuth durch Wasser Oxyd abscheiden, scheint eine natürliche Folge von dem zu sein, dass Wasser sie erst in Chlorwasserstoffsäure und in Oxyd verwandelt, welches letztere durch mehr Wasser abgeschieden wird. Und in der That gehören auch jene Chloride zu denen, welche bei der Behandlung mit Wasser, ungeachtet ihres festen Aggregatzustandes, eine gar nicht unbedeutende Wärmeentwicklung zeigen.

Die Quecksilberoxydsalze werden wie die Salze des Antimon- und Wismuthoxyds durch Wasser zersetzt, und durch dasselbe wird Quecksilberoxyd oder ein basisches Salz abgeschieden, aber aus dem dem Quecksilberoxyde analog zusammengesetzten Chloride wird durch Wasser, selbst bei erhöhter Temperatur, kein Oxyd gefällt oder ein basisches Salz gebildet.

Aber das Quecksilberchlorid wird auch nicht durch Wasser zersetzt; es erzeugt bei Behandlung mit Wasser eine Erniedrigung der Temperatur, obgleich wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorids im kalten Wasser, dieselbe nicht sehr bedeutend ist.

Im Ganzen kann man annehmen, dass die den sauren Oxyden entsprechenden Chloride das Wasser zersetzen, die den basischen Oxyden analog zusammengesetzten Chlormetalle hingegen sich ohne Zersetzung im Wasser auflösen können.

Es ist hier zu bemerken, dass ein Oxyd, wie das Quecksilberoxyd, eine schwache Base sein kann, ohne doch in gewissen Fällen gegen andere starke Basen als Säure aufzutreten. Daher kann auch das Quecksilberchlorid, obgleich es eine ausgezeichnete Neigung hat, sich mit anderen basischen Chlormetallen zu verbinden, gegen diese nicht als Säure auftreten, und diese Verbindungen sind mehr als Doppelchlorüre zu betrachten und nicht als wahre Chlorsalze. Dass diess der Fall ist, ergiebt sich aus dem Umstande, dass, wenn gepulvertes Quecksilberchlorid in concentrirte Auflösungen von Chlorammonium und von Chlornatrium geschüttet wird, in welchen es sich mit Leichtigkeit auflöst, dabei keine Temperaturerhöhung, sondern selbst eine, wiewohl geringe Temperaturerniedrigung Statt findet, die nur vielleicht deshalb so gering ist, weil die sich bildenden Doppelverbindungen Krystallisationswasser aufnehmen, zu welchem sie indessen nur eine geringe Verwandtschaft zu haben scheinen.

Würde unter diesen Umständen ein Chlorsalz entstehen, so müsste bei der Entstehung eine Temperaturerhöhung Statt finden. Denn man kann wenigstens bei Erzeugung von Schwefelsalzen eine ähnliche Temperaturerhöhung Statt finden sehen, wie bei der Erzeugung von Sauerstoffsalzen, wenn die Auflösung eines Alkalis mit einer Säure vermischt wird. Löst man Schwefelarsenik in Schwefelammonium auf, in welchem Falle ein wahres Schwefelsalz entsteht, so findet eine bedeutende Temperaturerhöhung Statt.

Bei Vermischung einer Auflösung von Fluorkalium mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure findet keine wahrnehmbare Erhöhung der Temperatur Statt. Es kann dieser Umstand gegen die Ansicht sprechen, dass die Verbindung des Fluorkaliums mit Fluorwasserstoff als ein Fluorsalz anzusehen ist.

Aehnliche Betrachtungen, wie R. sie bei dem Verhalten der Chlormetalle gegen Wasser angestellt hat, lassen sich bei den Brom- und Jodmetallen, ja auch bei den Cyan- und selbst den Schwefelcyanmetallen anstellen, wenn sie mit Wasser behandelt werden. Diejenigen dieser Verbindungen, welche basischen Oxyden entsprechend zusammengesetzt sind, lösen sich ohne Zersetzung in Wasser auf. Anch erzeugen dieselben, wenn sie kein Krystallisationswasser aufzunehmen im Stande sind, bei der Auflösung eine

Erniedrigung der Temperatur, wie die entsprechenden Chlorverbindungen. Sie wurde beobachtet bei der Auflösung des Bromkaliums und des Jodkaliums; auch bei der des Schwefelcyankaliums und selbst bei der des Cyankaliums, das sich also unzerlegt im Wasser auflöst.

Dahingegen wird geschmolzenes Fluorkalium in Wasser unter Erhöhung der Temperatur aufgelöst. Bei näherer Untersuchung fand sich, dass dasselbe Krystallwasser aufnimmt, und als wasserhaltiges Salz anschiessen kann.

Die Verbindungen des Schwefels und vielleicht die des Fluors mit den Metallen der Alkalien und die des ersteren mit den Metallen der alkalischen Erden verhalten sich also gegen Wasser auf eine andere Weise, wie die analogen Verbindungen des Chlors, des Broms, des Jods, des Cyans und des Schwefelcyans. Jene werden durch das Wasser zersetzt, während diese sich unzersetzt darin auflösen können. Die Ursache dieses wichtigen Unterschiedes liegt offenbar in dem Umstande, dass Schwefel und auch Fluor eine Neigung haben, Schwefel- und Fluorsalze zu bilden, eine Neigung, die dem Chlor und den andern genannten Radicalen nicht zugeschrieben werden kann.

Man könnte einwenden, dass Quecksilberchlorid und einige andere ihm ähnliche Chloride sich mit Chlorwasserstoff zu krystallinischen Verbindungen verbinden können, wie Fluorkalium mit Fluorwasserstoff und Schwefelkalium mit Schwefelwasserstoff. In letzteren Verbindungen, die man als wahre Fluor- und Schwefelsalze betrachten kann, ist die Wasserstoffverbindung der elektronegative Bestandtheil, während diess bei der Verbindung des Quecksilberchlorids mit Chlorwasserstoff nicht der Fall ist. Diess ist ein blosses Doppelchlorid, analog denen, welche durch Quecksilberchlorid und Chlorkalium, Chlornatrium u. and. gebildet werden, in welchem die Bestandtheile nur mit schwacher Verwandtschaft verbunden sind. Es löst sich auch gepulvertes Quecksilberchlorid in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter, wiewohl geringer, Erniedrigung der Temperatur auf. Nur wenn Quecksilberchlorid in starker rauchender Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, bemerkt man eine höchst geringe Temperaturerhöhung. Wahrscheinlich ist die Verbindung von Quecksilberchlorid und Chlorwasserstoff nicht wasserfrei, sondern enthält wohl Krystallisationswasser.

Dass andere Chlorverbindungen, welche gerade stark basischen Oxyden entsprechen, gar keine Verwandtschaft zum Chlorwasserstoff haben, geht aus der bekannten Ursache hervor, dass dieselben in Chlorwasserstoffsäure oft unlöslich sind, wenigstens weit schwerlöslicher als im blossen Wasser, und dass sie daher aus ihren nur einigermaassen nicht zu verdünnten wässrigen Auflösungen durch Chlorwasserstoffsäure gefällt werden können. Diess ist z. B. der Fall beim Chlorbaryum, Chlorblei und andern. *(Pogg. Ann. LV. p.* 533 — 557*).*

Kleinere Mittheilungen.

Carminativum von Dalby. Dieses in England seit langer Zeit gegen Winde und Convulsionen der Kinder, Coliken und andere Unterleibsbeschwerden der Erwachsenen in der Gabe von 5—6 Tr. (bei ganz kleinen Kindern) bis zu einem Esslöffel sehr beliebte *Arcanum* besteht aus 9 Th. Opiumtinctur, 5 Th. *Tinct. as. foet.*, 2 Th. Kümmelöl, 4 Th. Pfeffermünzöl, 13 Th. *Tinc. castor.* und 12 Th. *Alcohol rectif.* Dieses mischt man wohl, theilt das Gemenge in Portionen von 8 Grammes, deren jede man nebst 4 Gr. *Magnesia usta pulv.* in einen Flacon von 30—40 Gr. Capacität bringt, worauf man die Flacons mit *Syrupus simplex* und etwas Alkohol vollfüllt. Vor dem Gebrauche muss natürlich allemal tüchtig umgeschüttelt werden. (*Gaz. des hôpit. T.* 4. *No.* 87.)

Darstellung des Chlorzinks nach Righini. Man löse 80 Gr. reines kryst. Chlorbaryum und 98,6 Gr. reinen kryst. Zinkvitriol, jedes in 750 Gr. dest. W., giesse beide Lösungen in einen Kolben zusammen, erhitze einige Zeit im Wasserbade, filtrire, dampfe das Filtrat im Wasserbade auf 60 Grm. ein, filtrire abermals durch ein Filter, auf welchem man Thierkohle, mit etwas Chlorbaryumpulver gemengt, ausgebreitet hat und dampfe endlich das Filtrat so weit ab, dass es, sich selbst überlassen, in weissen krystallinischen Flocken erstarrt, die man trocknet und in gut verschlossenen Gläsern aufhebt. (*Gaz. des hôpit. T.* 4. *No.* 86.)

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

10. September 1842. №. 39.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber mehrere Schwefelcyanmetalle, von Meitzendorff *.

Die zur Darstellung der Salze erforderliche Säure wurde stets durch Destillation aus dem Schwefelcyankalium mittels einer Säure dargestellt. Die angewandte Säure war verschiedener Art, es wurde Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Weinsteinsäure dazu genommen, ohne dadurch eine wesentliche Verschiedenheit hinsichts der Ausbeute an Säure zu erhalten. Auch waren die Nebenproducte dieselben, die in einer Entwicklung von Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff bestanden. Im Rückstande befand sich, ausser dem Kalisalze und dem gleichzeitig gebildeten Ammoniaksalze, ein unlöslicher, gelber und flockiger Körper, den man im Allgemeinen für Schwefelcyan hält.

Stärkere und mehr Säure, so wie höhere Temperatur gaben mehr Nebenproducte; weniger und verdünntere Säure, so wie niedrigere Temperatur erhöhten dagegen die Ausbeute an Schwefelcyanwasserstoffsäure, und die Erzeugung von Schwefelkohlenstoff blieb mitunter ganz aus. Um eine nicht zu schwache Säure zu erhalten, wurde das Verhältniss von gleichen Atomen Schwefelcyankalium und Schwefelsäure, letztere mit dem vierfachen Gewichte Wasser verdünnt, angewendet, und dabei das günstigste Resultat erhalten. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure hatte dann ein spec. Gewicht von 1,0082.

Die Menge der erwähnten Nebenproducte war Ursache, dass man durch

* Die Untersuchungen sind in Rammelsberg's Laborat. angestellt.

Sättigung der Säure mit Kali nur etwa halb so viel Salz erhielt, als zu ihrer Darstellung nöthig war.

Bei den vielfach angestellten Destillationen, wozu ein Schwefelcyankalium genommen wurde, welches ganz rein war, hat sich stets Schwefelwasserstoff entwickelt, ein Beweis, dass schon allein die Einwirkung der angewandten Säure bei erhöhter Temperatur hinreicht, um das Schwefelcyankalium auf diese Weise zu zersetzen.

Man hat angegeben, dass bei Anwendung von Schwefelsäure diese mit schwefliger Säure verunreinigt würde; dieses findet aber nicht Statt, da bei der Destillation sich immer ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff entwikkelt. Man erhält dann freilich eine Säure, welche von niedergefallenem Schwefel getrübt ist, die aber nach kurzer Zeit vollständig klar wird und keine schweflige Säure enthält. Wenn man die erhaltene Schwefelcyanwasserstoffsäure, die mit Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff verunreinigt ist, in flachen Schaalen, die mit Papier bedeckt sind, einige Tage dem Zutritte der Luft aussetzt, so verdünsten diese Beimengungen vollständig.

Andere Bereitungsmethoden der Säure wurden zwar auch versucht, erwiesen sich jedoch nicht vortheilhafter. So z. B. die Zersetzung der basischen Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoffgas, welche wegen der Unlöslichkeit und Schwere jenes Körpers nur sehr langsam und unvollständig erfolgt.

S c h w e f e l c y a n n a t r i u m wurde durch Sättigen von Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt. Durch Abdampfen im Wasserbade wurde die Lösung concentrirt, und da die Krystallisation, wegen der grossen Zerfliesslichkeit des Schwefelcyannatriums, in der freien Luft nicht Statt finden konnte, so wurde die concentrirte Lösung unter eine Glocke über Schwefelsäure gestellt. Es krystallisirte langsam in rhombischen Tafeln. Aus einer weingeistigen Auflösung schiesst es besser an, als aus einer wässrigen. Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und eben so zerfliesslich. Wegen dieser grossen Neigung, zu zerfliessen, ist es sehr schwierig, das Salz zu einer Analyse geeignet zu erhalten.

Das so viel als möglich getrocknete Salz, welches einmal aus einer wässrigen, das andere Mal aus einer alkoholischen Auflösung krystallisirt war, wurde in einem Platintiegel mit mässig verdünnter Schwefelsäure übergossen. Unter Entwicklung von Cyanwasserstoff und Schwefelcyanwasserstoff zersetzte sich das Salz, wobei sich ein gelber flockiger Körper abschied. Beim Abdampfen der Masse entwickelte sich schweflige Säure und später Schwefelkohlenstoff, so wie Cyangas, wobei ein Theil vom Schwefel aus dem Tiegel herausbrannte. Zuletzt blieb schwefelsaures Natron zurück, welches beim Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak von seiner überschüssigen Schwefelsäure befreit wurde.

Natrium	27,84	27,121	27,12	27,77	1	28,43
Schwefelcyan	69,95	68,262	68,27	69,87	1	71,57
Verlust (Wasser)	2,21	4,617	4,61	2,36	—	—
	100,00.	100,000.	100,00.	100,00.		100,00.

Schwefelcyanammonium wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Ammoniak dargestellt. Nach dem Concentriren im Wasserbade krystallisirte das Salz über Schwefelsäure in glänzenden Tafeln. Es ist weniger leicht zerfliesslich als das Natriumsalz, leicht auflöslich in Wasser und Alkohol, und efflorescirt gern.

Die Analyse gab:

Ammonium	23,23	1	23,66
Schwefelcyan		1	76,34
			100,00.

Es wäre darnach auch das Schwefelcyanammonium ein wasserfreies Salz.

Schwefelcyanbaryum wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurer Baryterde dargestellt. Die concentrirte Lösung schiesst, über Schwefelsäure gestellt, in langen Nadeln an, die zerfliesslich sind, bei fortgesetztem Stehen über Schwefelsäure aber verwittern. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Analyse gab:

Baryum	47,25	1	47,23
Schwefelcyan		1	40,36
Wasser		2	12,41
			100,00.

Diese 12 Proc. Wasser verliert das Salz bei einer Temperatur zwischen 160° und 170°. Wird das Salz beim Zutritte der Luft erhitzt, so bräunt es sich, schmilzt, entwickelt schweflige Säure, Cyangas, Schwefelkohlenstoff, Stickgas und ein Theil vom Schwefel brennt fort. In der Glühhitze zeigt es eine ähnliche Lichterscheinung, wie die war, welche bei der Zersetzung des Natriumsalzes beobachtet wurde. Wasser löst aus dem Rückstande Schwefelbaryum auf, ungelöst bleiben kohlensaure und schwefelsaure Baryterde.

Das von seinem Wassergehalte befreite Salz wurde beim Ausschlusse der Luft einer erhöhten Temperatur ausgesetzt. Es bräunte sich und schmolz zusammen. Der Rückstand erstarrte nach dem Erkalten krystallinisch, und enthielt das unzersetzte Salz. Etwas sublimirter Schwefel, eine Spur von Schwefelwasserstoff, in der mit Wasser gefüllten Vorlage aufgefangen, sehr wenig Stickgas und im Rückstande etwas Kohle waren Nebenproducte, die

die wohl nur dadurch entstanden waren, dass das Salz eine Spur von Feuchtigkeit enthalten hatte.

Schwefelcyanstrontium wurde wie das vorige dargestellt und krystallisirte in warzenförmigen Massen. Auch aus einer alkoholischen Auflösung wurden keine guten Krystalle erhalten. Das Salz zerfliesst leicht, und verwittert, wenn man es länger über Schwefelsäure stehen lässt. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Analyse gab:

Strontium	34,36	1	33,84
Schwefelcyan		1	45,28
Wasser		3	20,88
			100,00.

Das Salz giebt sein Wasser bei erhöhter Temperatur nur schwierig ab, und fängt zwischen 160° und 170° an sich zu zersetzen. Die Zersetzungsproducte sind denen des Baryumsalzes analog.

Schwefelcyancalcium, wie die vorigen dargestellt, krystallisirt sehr langsam. Die Krystallform konnte nicht bestimmt werden. Es ist ein sehr leicht zerfliessliches Salz, welches nach längerem Stehen über Schwefelsäure verwittert. Auch in Alkohol ist es leicht löslich. Die Analysen gaben:

Calcium	18,34	18,24	1	19,31
Schwefelcyan			1	55,23
Wasser			3	25,46
				100,00.

Dieses Wasser verliert auch das Calciumsalz noch nicht vollständig bei einer Temperatur zwischen 160° und 170°, wobei es sich zu zersetzen anfängt. In höheren Temperaturen verhält es sich dem Baryumsalze analog.

Schwefelcyanmagnesium krystallisirt nach dem Abdampfen über Schwefelsäure in nicht zu bestimmender Form. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Analyse gab.

Magnesium	11,85	1	11,81
Schwefelcyan		1	54,62
Wasser		4	33,57
			100,00.

Das Salz konnte ohne bedeutende Zersetzung nicht von seinem Wasser vollständig befreit werden. Wird es, so viel als möglich davon befreit, einer erhöhten Temperatur beim Ausschluss der Luft ausgesetzt, so schmilzt es unter Aufblähen und bräunt sich. Unter Entwicklung von Schwefelwasser-

stoff und Stickgas wird es endlich fest und pulverig. Dieser Rückstand wird von Wasser nicht vollständig gelöst, das Ungelöste besteht aus kohlensaurer Talkerde, der aufgelöste Theil hingegen entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff und fällt Bleioxydauflösungen mit brauner Farbe. Er enthält also Schwefelmagnesium, welches sich hier im Entstehungsmomente in fester Form hat bilden können.

Schwefelcyanaluminium. Das zur Darstellung dieses Salzes nöthige Thonerdehydrat wurde aus einer Auflösung von Alaun mittels kohlensauren Kalis gefällt. Dieses von Schwefelsäure freie Thonerdehydrat wurde, nach nochmaliger Fällung durch Ammoniak, mit Schwefelcyanwasserstoffsäure zusammengebracht und die Auflösung durch Erwärmen unterstützt. Sie ging nur sehr langsam von Statten. Die etwas trübe Flüssigkeit wurde filtrirt und im Wasserbade abgedampft. Sie trübte sich dabei sehr bald wieder, und setzte beim fortgesetzten Abdampfen immer mehr von einer gelben Substanz an die Wände der Abdampfschale ab. Unter Entweichen von Schwefelcyanwasserstoffsäure wurde endlich die Masse trocken. Wasser löste von dem trocknen Rückstande einen Theil auf, der andere blieb als gelbe Flocken ungelöst. Der aufgelöste Theil wurde über Schwefelsäure gestellt, über welcher er nach längerer Zeit gummiartig eintrocknete. Der ungelöste Theil hingegen sah gelb aus, wurde durch Trocknen über Schwefelsäure hart, und Säuren griffen ihn dann wenig an. Kali hingegen löste ihn beim Kochen auf. Der aufgelöste Theil ist wohl das neutrale Salz, der ungelöste hingegen ein basisches, welches sich durch Verlust an Schwefelcyanwasserstoffsäure gebildet hat.

Schwefelcyanmangan wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Manganoxydul dargestellt. Es krystallisirt über Schwefelsäure in nicht zu bestimmender Form, und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es besteht aus:

Mangan	24,05	1	24,43
Schwefelcyan		1	51,73
Wasser		3	23,84
			100,00.

Bei 160° — 170° verliert das Salz dieses Wasser. Das von seinem Wassergehalte befreite Salz wurde beim Ausschlusse der Luft einer erhöhten Temperatur ausgesetzt. Es bräunte sich dabei, schmolz zusammen und verwandelte sich bei Glühhitze endlich in ein trocknes, schwärzliches Pulver. Es entband sich dabei Stickgas, Cyangas und viel Schwefelkohlenstoff. Aus dem Rückstande entwickelte Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff, mit

Hinterlassung eines schwarzen Pulvers, welches, im Platinlöffel erhitzt, verglimmte und vorzugsweise Kohle war.

Schwefelcyanzink musste durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit frischgefälltem kohlensaurem Zinkoxyde dargestellt werden, da die Säure, wohl wegen ihrer Verdünnung, sehr wenig auf das geglühte Zinkoxyd einwirkt. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, obgleich nicht so leicht, als die vorhergehenden Salze. Seine Auflösung efflorescirt gern.

Die Analyse gab:

Zink	36,56	1	35,51
Schwefelcyan		1	64,49
			100,00.

Als das Salz beim Ausschluss der Luft und gut getrocknet erhitzt wurde, so bräunte es sich, schmolz unter heftigem Aufbrausen zusammen, und hinterliess zuletzt einen schmutzig weissen und porösen Rückstand. Es sublimirte Schwefel und entwickelte sich Stickgas, Cyangas und Schwefelkohlenstoff. Der Rückstand wurde von Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff nicht vollständig gelöst, es blieb ein gelbliches Pulver zurück. Auch Salpetersäure löste, unter Bildung von Schwefelsäure, den Rückstand nicht vollständig. Das gelbe Pulver verglimmte beim Erhitzen im Platinlöffel. In einer Glasröhre beim Zutritte der Luft geglüht, sublimirte ein weisslicher Körper, der mit Kali übergossen, deutlich Ammoniak entwickelte. Im Rückstande war also, ausser Schwefelzink, noch ein stickstoffhaltiger Körper, wahrscheinlich Mellon *.

Schwefelcyanzink löst sich in flüssigem Ammoniak leicht auf. Verdampft man diese Auflösung, indem man von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak hinzufügt, so schiessen nach dem Erkalten glänzendweisse Krystalle von Schwefelcyanzink-Ammoniak an. Aus der Mutterlauge kann man durch erneuertes Abdampfen und Zusatz von Ammoniak eine neue Quantität derselben erhalten. Die Krystalle erscheinen als rhombische Prismen von 112° 45′, welche öfters durch Abstumpfung der scharfen Seitenkanten sechsseitig werden. In der Endigung bemerkt man eine vierflächige Zuspitzung.

Das Schwefelcyanzink-Ammoniak wird vom Wasser unter Abscheidung von Zinkoxyd zersetzt.

Die Analyse gab:

---

* Rammelsberg hat durch einen Versuch mit Schwefelcyanblei im grössern Maassstabe Liebig's Angabe bestätigt gefunden. Doch war das mit dem Schwefelblei gemengte Mellon noch mit Kohle gemengt.

Zink	30,22	1	29,87
Schwefelcyan		1	54,25
Ammoniak	15,68	1	15,88
			100,00.

Diess entspräche der Formel $Zn\ Cy_2 S_2 + N_2 H_6$.

Schwefelcyankobalt wurde durch Sättigen von Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kobaltoxydul in frisch gefälltem Zustande dargestellt. Dasselbe löste sich mit schöner rother Farbe in der Säure auf. Bei dem Abdampfen im Wasserbade wurde die Auflösung bei einer gewissen Concentration blau. Es wollte indessen nicht gelingen, Krystalle zu erhalten. Die krystallinische Masse ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das Salz enthält:

Kobalt	31,90	1	31,87
Schwefelcyan		1	63,26
Wasser		$^1/_2$	4,87
			100,00.

Das Schwefelcyankobalt wird beim gehörigen Zusatze von flüssigem Ammoniak zu einer rothbräunlichen Flüssigkeit aufgelöst. Nach dem Abdampfen, unter Zusatz von Ammoniak, erhält man eine rothbraune Auflösung von Schwefelcyankobalt-Ammoniak, die nicht krystallisirt. Sie trocknet zuletzt über Schwefelsäure zu einem rothbraunen Pulver ein, welches mit blau gefärbten Krystallen gemischt ist. Diese sind in Alkohol löslich, und können dadurch von dem unlöslichen Pulver getrennt werden. Sie krystallisiren leicht über Schwefelsäure und zerfliessen an der Luft. Das braune Pulver ist in Wasser mit schöner rother Farbe löslich. Das braune Pulver sowohl, als die blauen Krystalle sind Verbindungen des Schwefelcyankobalts mit Ammoniak, deren Zusammensetzung aber nicht weiter untersucht wurde.

Schwefelcyannickel wurde wie das vorige dargestellt. Die Auflösung geschah mit schön grüner Farbe. Auch hier wollte es nicht gelingen, gute Krystalle zu erhalten.

Die Analyse gab:

Nickel	31,82	1	31,92
Schwefelcyan		1	63,22
Wasser		$^1/_2$	4,86
			100,00.

Sein Wasser verliert das Salz bei 150°. Das Salz wurde von seinem Wassergehalte befreit und beim Ausschlusse der Luft erhitzt. Es färbte

sich bei der ersten Einwirkung der Hitze braun und zersetzte sich dann unter lebhafter Gasentwicklung. Es sublimirte dabei Schwefel, Schwefelkohlenstoff ging in die mit Wasser gefüllte Vorlage über, und es entwickelte sich Cyangas und Stickgas. Der Rückstand war ein braunes Pulver, welches Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff nicht vollständig auflöste. Der ungelöste Rückstand sah schwarz aus, verglimmte, in einem Platinlöffel erhitzt, mit Zurücklassung von Nickeloxyd.

Das Schwefelcyannickel löst sich vollständig in Ammoniak mit blauer Farbe auf. Nach der Concentration im Wasserbade, unter Zusatz von Ammoniak, erhält man nach dem Erkalten glänzende blaue Krystalle der Ammoniakverbindung. Die Mutterlauge giebt nach neuem Abdampfen, unter Zusatz von Ammoniak, noch mehr derselben. Sie verwittern langsam an der Luft und werden von Wasser zersetzt, wobei Nickeloxyd sich abscheidet und Ammoniak frei wird. Die Analyse gab:

Nickel	24,80	1	24,15
Schwefelcyan		1	47,83
Ammoniak	27,15	2	28,02
			100,00.

Schwefelcyaneisen. *a) Eisensulfocyanür.* Durch Wechselzersetzung von Schwefelcyanbaryum und schwefelsaurem Eisenoxydul erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche sich beim Abdampfen schnell röthet und in Sulfocyanid übergeht.

b) Eisensulfocyanid. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in der Säure mit intensiv rother Farbe auf. Wenn man aus dieser Flüssigkeit durch Abdampfen im Wasserbade das Salz in fester Form darzustellen sucht, so erleidet es dabei eine partielle Zersetzung. Es ist nämlich nicht mehr vollständig in Wasser löslich; es bleibt ein brauner Rückstand, und die Flüssigkeit besitzt nicht mehr die frühere gesättigte Farbe. Durch mehrfach wiederholtes Abdampfen wird sie zuletzt fast ganz farblos.

Jener Rückstand, den man zunächst für ein basisches Salz halten sollte, scheint reines Eisenoxydhydrat zu sein. Denn kocht man ihn mit Kali, neutralisirt die Flüssigkeit mit einer Säure und fügt dann ein Eisenoxydsalz hinzu, so entsteht keine Röthung. Die fast entfärbte Flüssigkeit enthält eine nicht unbeträchtliche Quantität Eisen, merkwürdiger Weise jedoch als Eisensulfocyanür; denn Ammoniak schlägt daraus grünes Eisenoxydulhydrat nieder, welches sich an der Luft oxydirt. Ausserdem zeigt sie einen Gehalt an Schwefelsäure, der sich in der ursprünglichen Auflösung des Sulfocyanids nicht entdecken liess.

Auch schon durch blosses Kochen einer verdünnten Auflösung von Sulfocyanid erfolgt diese Zersetzung, welche sich durch Verminderung der Farbe und Bildung von Schwefelsäure zu erkennen giebt. Alkalien fällen dann Eisenoxydoxydul mit fast schwarzer Farbe.

Vermischt man die Auflösung vom Sulfocyanid mit Alkohol und kocht, so bildet sich unter vollständiger Entfärbung ein brauner Niederschlag, während gleichzeitig der Geruch der Blausäure hervortritt. Beim Uebersättigen mit einer Säure bleibt Berlinerblau zurück.

Die Zersetzung des Sulfocyanids vom Eisen beim Erhitzen mit Wasser scheint ganz analog derjenigen zu sein, welche das Sulfocyanid des Kupfers vom Wasser schon in der Kälte erfährt, und welche weiter unten ausführlicher beschrieben wird. Es bilden sich Sulfocyanür, Schwefelsäure und wahrscheinlich auch Cyanwasserstoffsäure, deren geringe Menge während des Abdampfens indessen nicht gut durch den Geruch wahrzunehmen ist. Wird die abgedampfte Masse in einem Destillationsgefässe erhitzt, so entwickeln sich Cyan, Stickgas und Schwefelkohlenstoff, während ein schwarzes pulvriges, Kohlenstoff enthaltendes Schwefeleisen hinterbleibt.

Schwefelcyankadmium wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kadmiumoxyd dargestellt. Beim Abdampfen im Wasserbade fiel schon bei nicht sehr vorgeschrittener Concentration schwerlösliches Schwefelcyankadmium krystallinisch nieder. Die Krystalle waren farblos, glänzend, die Form bei ihrer Kleinheit nicht zu bestimmen.

Die Analyse gab:

Kadmium	48,66	1	48,75
Schwefelcyan		1	51,25
			100,00.

Das Schwefelcyankadmium löst sich in Ammoniak vollständig auf. Die Auflösung lässt, ist sie concentrirt genug, glänzend weisse Krystalle von Schwefelcyankadmiumammoniak fallen. Aus der Mutterlauge kann man durch erneutes Abdampfen, unter Zusatz von Ammoniak, eine neue Menge dieser Verbindung erhalten. Sie wird, ganz wie die früheren Verbindungen dieser Art, von Wasser unter Abscheidung von Kadmiumoxyd zersetzt.

Sie besteht aus:

Kadmium	42,39	1	42,40
Schwefelcyan		1	44,55
Ammoniak	12,48	1	13,05
			100,00.

S c h w e f e l c y a n w i s m u t h. Zur Darstellung dieses Salzes wurde ein kohlensaures Wismuthoxyd dargestellt, welches in frisch gefälltem Zustande mit der Säure zusammengebracht wurde. Es fiel ein gelbes Pulver nieder, während sich die Flüssigkeit dabei dunkler gelb färbte. Jenes zersetzte sich beim Auswaschen mit Wasser, und es blieb ein weisses kohlensäurehaltiges Wismuthoxyd zurück, während das Waschwasser Schwefelcyanwasserstoffsäure enthielt. Das gelbe Pulver brauste mit Säure stark auf.

Deswegen wurde das Schwefelcyanwismuth aus einem Wismuthoxydhydrat, welches durch Ammoniak aus einer salpetersauren Auflösung gefällt war, und Schwefelcyanwasserstoffsäure dargestellt. Es zeigten sich hierbei ganz ähnliche Erscheinungen. Es fiel sogleich ein gelbes Pulver, welches ein basisches Salz ist, und die orangerothe Auflösung enthielt das neutrale Salz. Wird diese Auflösuug im Wasserbade concentrirt, so fällt das Schwefelcyanwismuth als ein dunkel orangerothes Pulver nieder. Dieses besteht aus:

Wismuth	55,18	1	54,78
Schwefelcyan	45,18	1	45,22
	100,36		100,00.

Auch das gelbe Pulver, welches sogleich beim Zusammenbringeu von Wismuthoxyd und Schwefelcyanwasserstoffsäure niederfällt, wurde einer Untersuchung unterworfen. Man erhielt:

Schwefelcyanwismuth	27,96	1	27,95
Wismuthoxyd	68,49	4	68,16
Wasser	3,55	2	3,89
	100,00.		100,00.

Beide Salze, das neutrale und das basische, werden im frisch gefällten Zustande durch Wasser so zersetzt, dass reines Wismuthoxyd nach anhaltendem Kochen unter Erueuerung des Wassers zurückbleibt. Einmal getrocknet geht diese Zersetzung nur schwierig von Statten, und es gelingt nicht, die Verbindung von aller Schwefelcyanwasserstoffsäure zu befreien. In einer unten verschlossenen Glasröhre erhitzt, zersetzt sich das neutrale Salz und es bleibt Schwefelwismuth zurück, das basische reducirt sich dabei theilweise zu metallischem Wismuth. In einer offnen Glasröhre erhitzt, hinterlassen beide Salze einen Rückstand von Wismuthoxyd.

S c h w e f e l c y a n k u p f e r. *a) Kupfersulfocyanür.* Man kann das Kupfersulfocyanür entweder durch Reduciren einer Kupfervitriolauflösung mittels Eisenvitriol und einer Auflösung von Schwefelcyankalium darstellen, oder auch durch blosses Zusammenbringen von einer verdünnten Kupferoxydauf-

lösung mit einer ebenfalls verdünnten Auflösung von Schwefelcyankalium. Eben sowohl kann man es aus kohlensaurem Kupferoxyd oder Kupferoxydhydrat und Schwefelcyanwasserstoffsäure darstellen, wenn nur Wasser genug vorhanden ist, worüber beim Kupfersulfocyanid mehr gesagt werden soll.

Das Kupfersulfocyanür fällt bei allen diesen Darstellungsarten als ein weisses körniges Pulver, welches unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren ist, nieder.

Nach der erst erwähnten Darstellungsweise erhält man es am farblosesten. Bei 115° getrocknet besteht es aus:

Kupfer	51,21	49,78	2	51,94
Schwefelcyan	47,25	47,40	1	48,06
	98,46	97,18		100,00.

(Schluss folgt.)

Ueber die Modificationen des schwefelsauren Kali-Chromoxyds, von Hertwig.

Setzt man zu einer bis zur Syrupsdicke eingedampften Auflösung der grünen Modification des schwefelsauren Kali-Chromoxyds concentrirte Schwefelsäure, und erwärmt sie hierauf im Sandbade so lange, als Wasser verdampft, so steigt allmälig die Temperatur. Bei ungefähr 200° C. entwikkeln sich Schwefelsäuredämpfe, und der grösste Theil des dunkelgrünen schwefelsauren Kali-Chromoxyds verwandelt sich in eine, weder in Waser, noch in Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure auflösliche Verbindung, welche getrocknet als ein hellgrünes Pulver erscheint. Sie ist das wasserfreie Doppelsalz.

Nachdem man dieselbe von der Schwefelsäure und dem unverändert gebliebenen Theile des Doppelsalzes durch Auswaschen mit Wasser befreit hatte, kochte man sie eine halbe Stunde lang mit Wasser, ohne dass sich etwas aufgelöst hatte. Durch Ammoniak wird sie nicht zersetzt. Durch eine Kaliauflösung wird die Zersetzung vollständig bewirkt, wenn man diese Modificatiou längere Zeit damit kocht. Dabei scheidet sich ein dunkelgrünes Chromoxyd aus, welches sich in Säuren schwer auflöst; erst nach langem Kochen mit Chlorwasserstoffsäure verbindet es sich mit dieser. Die Verbindung enthält:

Schwefelsäure	55,816	4	55,714
Chromoxyd	27,325	1	27,892
Kali	16,859	1	16,394
	100		100

Dieses Doppelsalz wird schon bei einer Temperatur zersetzt, welche noch nicht die Rothglühhitze erreicht.

Aus den Eigenschaften des eben beschriebenen unlöslichen schwefelsauren Kali-Chromoxyd geht hervor, dass beim Uebergange der dunkelgrünen Modification in diese das Chromoxyd seine chemische Constitution geändert hat. Es existirt demnach das Doppelsalz in drei isomerischen Modificationen.

Betrachtet man den chemischen Process, in welchem die Uebergänge Statt finden, so wie er sich im Doppelsalze darstellt, wenn man die Chromalaun-Krystalle mit Wasser und Schwefelsäure überschüttet und die Erwärmung im Sandbade so lange fortsetzt, bis der Uebergang der dunkelgrünen Modification in die unlösliche eingetreten ist: so sind drei verschiedene Perioden zu unterscheiden. In die erste fällt die Auflösung der violetten Modification, und die weitere Einwirkung der Schwefelsäure und des Wassers auf dieselbe. Mit dem Uebergange derselben in die dunkelgrüne ist die zweite Periode bezeichnet; und da mit der veränderten chemischen Constitution des Doppelsalzes auch die Wechselwirkung zwischen dieser und den beiden andern Substanzen sich ändern muss, so folgt daraus, dass der in dieser Periode vor sich gehende Process einen andern Charakter als der in der ersten hat. In die dritte Periode fällt der Uebergang der dunkelgrünen Modification in die unlösliche; in ihr tritt das Doppelsalz aus der Wechselwirkung zum Wasser und zur Schwefelsäure heraus.

Von dem, unter der Einwirkung von Schwefelsäure enthaltenen unlöslichen schwefelsauren Kali-Chromoxyd, sind noch zwei andere Modificationen, eine schwerlösliche und eine unlösliche, zu unterscheiden, welche man erhält, wenn man die Chromalaun-Krystalle einer erhöhten Temperatur aussetzt.

Erstere, die schwerlösliche, bildet sich, wenn man den Chromalaun im Platintiegel bei 200° C. erhitzt, so lange, als noch ein Gewichtsverlust Statt findet. Dabei geht der grösste Theil des Krystallwassers fort, und man erhält das Doppelsalz noch mit einem Antheile Wasser verbunden in porösem Zustande, von dunkelgrüner Farbe. Dieses Salz enthält 39,3 — 39,8 p. c. Wasser, enthält also 2 Aeq. Wasser.

In diesem Zustande ist das Doppelsalz in Wasser, so wie in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, bei der gewöhnlichen Temperatur unlöslich. Kocht man es mit Wasser, so löst es sich im Anfange nicht auf;

bei fortgesetztem Kochen tritt aber der Uebergang in die auflösliche Modification ein, und schreitet dann langsam vorwärts. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wird derselbe beschleunigt. Durch Kochen mit Ammoniakflüssigkeit wird die Verbindung zersetzt, und es scheidet sich ein dunkelgrünes, in kochender Chlorwasserstoffsäure auflösliches Chromoxyd aus.

Erhitzt man diese Modification des Doppelsalzes bei einer Temperatur zwischen 300° und 400° C., so erhält man die andere in Wasser unlösliche. Die dunkelgrüne Farbe geht dabei in eine hellgrüne über, das Wasser wird vollständig ausgetrieben, und das Doppelsalz bleibt im wasserfreien Zustande zurück.

Dieses wasserfreie schwefelsaure Kali-Chromoxyd unterscheidet sich von dem durch Behandlung mit Schwefelsäure erhaltenen, hinsichtlich seines Verhaltens zum Wasser, mit welchem gekocht es zersetzt wird. Das schwefelsaure Chromoxyd desselben ist zwar weder in Wasser noch in Säuren auflöslich, eben so auch das Doppelsalz in kaltem Wasser unlöslich; aber bei längerem Kochen löst sich das schwefelsaure Kali im Wasser auf, und das schwefelsaure Chromoxyd bleibt als ein unlösliches grünes Pulver zurück.

Die dunkelgrüne auflösliche Modification des schwefelsauren Kali-Chromoxydes kann, wie Schroetter dargethan hat, unter dem Einflusse des Wassers, nach längerer Zeit wieder in die violette übergehen; sie kann ferner unter dem Einflusse der Schwefelsäure und der Wärme in die andere unauflösliche übergeführt werden. Durch sie stehen also die beiden anderen Modificationen, welche nicht unmittelbar in einander übergehen können, im innigen Zusammenhange; in der Weise, dass sich in ihr die Eigenschaften der beiden anderen durchdringen, sich in Gleichgewicht setzen, und beide so in ihrer Vereinigung die dunkelgrüne Modification eben als eine selbstständige darstellen. *(Pogg. Ann. LVI. p. 95—100).*

Ueber die Verwandlung der Holzfaser in Stärke und das Amyloid Schleiden's, von J. Liebig.

Bekanntlich hat Schleiden angegeben, dass Holzfaser durch Kalilauge und durch Schwefels. in Stärke oder eine dieser ähnliche Substanz verwandelt werden könne. Liebig hat einige Versuche darüber angestellt, nach deren Ergebniss Schleiden durch die Jodreaction getäuscht worden ist.

Wenn man Leinwand oder Baumwolle mit einer Mischung von 1 Wasser mit 3 Schwefelsäurehydrat übergiesst, so nimmt das Zeug eine gelatinöse

Beschaffenheit an; eine reichliche Quantität Jodtinctur, rasch hinzugesetzt, färbt sie tief Indigoblau und durch Zerreiben in reinem Wasser lässt sich ein feines blaues Pulver abschlämmen. Dieser Versuch ist vollkommen richtig, aber er erklärt sich in einer ganz andern Weise.

Die blaue Farbe entsteht z. B. nicht, wenn man vor dem Zusatze der Jodtinctur, die Mischung von Schwefelsäure und Holzfaser mit etwas Wasser versetzt, in diesem Falle schlägt sich nur Jod aus der Jodtinctur nieder. Wenn ferner die blaue Masse im Wasser gelinde erwärmt wird, so verliert sie ihre blaue Farbe und sie kann nach dem Erkalten oder neuen Jodzusatze nicht wieder hervorgebracht werden.

Filtrirt man die Schwefelsäure von der Holzfaser rasch ab, und setzt der klaren Flüssigkeit Jodtinctur zu, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag, dieser rührt demnach von einem Stoffe her, den die Schwefelsäure aufgelöst hatte, und dieser Stoff ist in der That aus dieser Auflösung durch Zumischung von Wasser darstellbar, er ist bis jetzt bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzfaser nicht beobachtet worden, und wird von Dr. Hoffmann näher beschrieben werden. Nur so viel sei bemerkt, dass die Schwefelsäure, die man von der Holzfaser, auf einem mit Asbest verstopften Trichter abfiltrirt hat, klar und farblos ist, und durch Zusatz von Wasser einen weissen Körper in ziemlich reichlicher Menge in feinen Flocken fallen lässt. Diese Flocken nun sind es, die durch Jod in Schleiden's Versuchen blau gefärbt wurden; sie sind in kaltem und kochendem Wasser nicht löslich, und nehmen mit Jodtinctur für sich keine blaue Farbe an, sie bestehen also nicht aus Stärke, allein sie färben sich durch Jod, wenn sie mit Jod gleichzeitig aus einer Auflösung gefällt werden.

Diess ist z. B. der Fall, wenn man die schwefelsaure Auflösung derselben geradezu mit Jodtinctur mischt, wo der weisse Körper und feinzertheiltes Jod gefällt werden, wird aber, wie bemerkt, die schwefelsaure Auflösung mit einigen Tropfen Wasser gemischt, so dass alles Gelöste niedergeschlagen wird, so bringt Jodtinctur die Färbung nicht mehr hervor; löst man ihn hingegen wieder in Schwefelsäure auf, so kann er durch Jodtinctur wieder gefärbt niedergeschlagen werden. Lässt man die schwefelsaure Auflösung des weissen Körpers 24 Stunden stehen, so bringt Jodtinctnr keine Farbe mehr damit hervor, allein sie wird in diesem Falle auch durch Wasser nicht mehr gefällt.

Man sieht leicht ein, zu welchen Trugschlüssen über die Natur einer vegetabilischen Substanz man geführt werden kann, wenn man dazu keine andere Basis, als eine zufällige Färbung hat, deren eigentliche Beschaffenheit man noch überdiess nicht kennt. Eine ganz ähnliche Bewandtniss hat es

mit dem von SCHLEIDEN beschriebenen Amyloid. (*Ann. der Chem. und Pharm. XLII. p.* 306—309).

Kleinere Mittheilungen.

Gallenstein eines Schaafes. LANDERER untersuchte einen solchen. Derselbe hatte Bohnengrösse, wog 12 Gran, sah äusserlich braungelb aus, innen schwarz mit grünen Punkten; beim Kauen schmeckte er bitter und färbte den Speichel gelb, in der Wärme schmolz er, blähte sich auf unter moschusähnlichem Geruche und hinterliess eine poröse Kohle mit Kalksalzen. Durch Kochen mit Alkohol wurde daraus 70 p. c. Cholesterin ausgezogen; der Rückstand enthielt 20 Gallenschleim, 20 Harz und Farbstoff, 10 phosphors. und kohlens. Kalk. (*B. R. XXV. p.* 237).

Thränenflüssigkeit eines Pferdes. LANDERER fand in den Thränen eines an Thränenfluss leidenden Pferdes, welche auffallend alkalisch schmeckten, etwas Eiweiss, Chlornatrium, phosphors. und kohlens. Ammoniak, kohlens. Natron, ein schwefels. Salz und eine gelbe, thierische Substanz, die an Aether ein gelbliches, unangenehm schmeckendes Oel abgab. (*B. R. XXV. p.* 236).

Intelligenz-Blatt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

17. September 1842. № 40.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber mehrere Schwefelcyanmetalle, von Meitzendorff.

(Schluss.)

Es ist das Kupfersulfocyanür wohl als ein wasserfreies Salz zu betrachten, was aber mit grosser Hartnäckigkeit Feuchtigkeit zurückhält.

Von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit, unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt. Ist die Säure sehr concentrirt, wird sie z. B. rauchend angewandt, so färbt sich das Salz erst vorübergehend schwarz, ehe es sich vollständig zersetzt. Chlorwasserstoffsäure wirkt in der Kälte sehr wenig darauf ein; erwärmt löst es sich auf, und wenn die Säure nicht im Ueberschusse vorhanden ist, so scheidet sich Kupferchlorür aus. Schwefelsäure zersetzt das Salz beim Erwärmen, es bildet sich schwefelsaures Kupferoxyd, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Bei Anwendung von sehr wenig und concentrirter Säure scheidet sich ein schwarzer Körper aus, der mit Chlorwasserstoffsäure etwas Schwefelwasserstoff entwickelt, und, zum Theil wenigstens, Schwefelkupfer ist.

Es ist in Ammoniak löslich. Wird die farblose Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, so fällt das Salz wiederum nieder. Kali fällt aus dem Salze gelbes Kupferoxydulhydrat.

Das Kupfersulfocyanür wurde in einem kleinen Destillationsapparate einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, nachdem es zuvor bei 130° getrocknet war. Es bräunte sich bei der ersten Einwirkung der Wärme, es sublimirte

etwas Schwefel unter geringer Gasentwicklung, und bedeutende Mengen von Schwefelkohlenstoff gingen in die mit Wasser gefüllte Vorlage über, wobei die Gasentwicklung lebhafter wurde. Ausserdem entwickelte sich Cyangas und Stickgas. Der Rückstand, der schwarz und pulverig war, enthielt nicht unbedeutend kleine glänzende Krystallflittern, deren Form aber selbst unter der Lupe nicht erkannt werden konnte. Chlorwasserstoffsäure löste ihn unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff nicht bedeutend auf, Salpetersäure löste ihn vollständiger auf unter Bildung von Schwefelsäure. Bei der Behandlung mit beiden Säuren blieb ein gelber stickstoff- und kohlenstoffhaltiger Körper zurück, der im Platinlöffel erhitzt nur schwer verglimmte, mit Zurücklassung von Kupferoxyd. Der Rückstand bestand also im Wesentlichen aus Schwefelkupfer, wahrscheinlich gemengt mit Mellon.

Wird das weisse Kupfersalz mit Ammoniak übergossen und damit digerirt, so erhält man beim Erkalten der Auflösung dünne Krystallblättchen, die in der darüber stehenden Flüssigkeit stahlblau aussehen, herausgenommen aber grau sind. Wird das Gefäss während des Digerirens verschlossen, so färbt sich die Flüssigkeit weniger blau, und man erhält mehr von den grauen Krystallen. Sie sind wahrscheinlich eine Verbindung von Kupfersulfocyanür mit Ammoniak.

b) Kupfersulfocyanid. Man erhält es entweder durch Fällung von sehr concentrirten Auflösungen von Kupferoxydsalzen mit Schwefelcyankalium, oder, wenn man Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kupferoxyd sättigt.

Das Kupfersulfocyanid erscheint dann als ein sammetschwarzes Pulver, doch müssen alle Auflösungen, aus welchen man es darstellen will, sehr concentrirt sein, sonst erhält man es mehr oder weniger grau, von eingemengtem Kupfersulfocyanür gefärbt, in welches das Sulfocyanid bei Gegenwart von Wasser sehr gern übergeht. Die Flüssigkeit über dem gefällten Sulfocyanid ist bräunlich gefärbt, von etwas aufgelöstem Salze.

Die Analyse gab:

Kupfer	35,56	1	35,07
Schwefelcyan	64,21	1	64,93
	99,77		100,00.

Das Kupfersulfocyanid löst sich unter Bildung von Schwefelsäure in Salpetersäure auf, wobei es im Anfange, durch den Wassergehalt der Säure, sich weiss färbt und in das Kupfersulfocyanür übergeht. Chlorwasserstoffsäure wirkt in der Kälte sehr wenig darauf ein, damit erwärmt löst es sich auf, indem es vorher auch erst weiss wird. Schwefelsäure löst es beim Erwärmen ebenfalls auf, auch hier wird es erst weiss, und ist nur wenig

concentrirte Säure angewendet, so scheidet sich, wie beim Kupfersulfocyanür, ein schwarzer Körper ab, der Schwefelkupfer enthält.

Sehr merkwürdig ist die Zersetzung des Kupfersulfocyanids durch Wasser, welche Thatsache neuerlich bereits von Claus (Centralbl. 1839. S. 9.) untersucht worden ist.

Bringt man nämlich das feuchte oder das getrocknete Kupfersulfocyanid mit einer gehörigen Menge Wassers in Berührung, so verwandelt sich nach und nach die schwarze Farbe des Sulfocyanids in eine weisse, und dann ist das Sulfocyanid in das Sulfocyanür übergegangen. Aus diesem Verhalten erklärt sich nun auch zugleich, dass man das Sulfocyanür aus einer Auflösung von Kupferoxydsalzen erhalten kann, ohne dass die Gegenwart eines reducirenden Mittels nöthig ist.

Will man daher ein reines Sulfocyanid haben, so muss man trocknes oder frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit einer concentrirten Schwefelcyanwasserstoffsäure zusammenbringen. Es fällt dann sammetschwarz und frei von Sulfocyanür. Man kann das schwarze Pulver, wegen seines leichten Ueberganges in das Sulfocyanür durch Wasser, nicht auswaschen, sondern man kann es nur zwischen Löschpapier auspressen und dann über Schwefelsäure trocknen.

Auch das getrocknete Kupfersulfocyanid geht beim Uebergiessen mit Wasser nach und nach in das Sulfocyanür über, obgleich nicht so rasch, als im feuchten Zustande. Eine Erwärmung beschleunigt diesen Uebergang. Die Flüssigkeit färbt sich dabei grünlich und reagirt sauer.

Es ist richtig, dass sich bei dieser merkwürdigen Zersetzung freie Schwefelcyanwasserstoffsäure bildet, aber es bildet sich daneben auch freie Cyanwasserstoffsäure, die schon durch ihren Geruch wahrgenommen werden kann. Ausserdem zeigen Barytsalze noch die Gegenwart von Schwefelsäure an. Die Bildung beider Körper ist den früheren Untersuchern entgangen. Es ist mithin das Kupfersulfocyanid bei seiner Zersetzung durch Wasser in Kupfersulfocyanür, in Schwefelcyanwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure und Schwefelsäure zerfallen.

Die Untersuchungen, die zur Ermittlung der quantitativen Verhältnisse dieser Zersetzung angestellt wurden, gaben zwar kein ganz genaues Resultat, doch waren sie hinreichend, um eine theoretische Berechnung darauf zu gründen. 12 At. Kupfersulfocyanid bilden nämlich mit 6 At. Wasser 6 At. Kupfersulfocyanür, 5 At. Schwefelcyanwasserstoffsäure, 1 At. Cyanwasserstoffsäure und 2 At. Schwefelsäure.

Das zur Untersuchung angewendete Kupfersulfocyanid war aus einem Kupferoxydhydrat und einer Schwefelcyanwasserstoffsäure dargestellt, welche keine nachweisbare Spur von Schwefelsäure enthielten.

Das getrocknete Kupfersulfocyanid, einer erhöhten Temperatur beim Ausschluss der Luft ausgesetzt, zersetzt sich leicht. Es sublimirt Schwefel unter lebhafter Entwicklung von Stickgas und Erzeugung von Schwefelkohlenstoff. Das Wasser in der Vorlage roch in den Versuchen nach Cyan. Der Rückstand, der hauptsächlich aus einem schwarzbraunen Pulver bestand, welches mit krystallinischen Flittern gemengt war, bestand aus Schwefelkupfer und einem stickstoff- und kohlenstoffhaltigem Körper.

Kupfersulfocyanid-Ammoniak erhält man, wenn man das Kupfersulfocyanid in Ammoniak auflöst, oder wenn man das Sulfocyanür beim Zutritte der Luft mit Ammoniak digerirt. Man setzt während des Abdampfens von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak hinzu, so dass die Flüssigkeit immer ammoniakalisch bleibt. Durch Zusatz von absolutem Alkohol scheiden sich kleine blaue nadelförmige Krystalle aus. Eben so und noch besser erhält man dieselben, wenn man die concentrirte Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt. Sie enthalten:

Kupfer	30,54	1	29,48
Schwefelcyan	·	1	54,54
Ammoniak	16,01	1	15,98
			100,00.

In wenig Wasser löst sich die Verbindung mit blauer Farbe auf; durch einen grösseren Zusatz trübt sie sich, und beim Erhitzen schlägt sich viel eines grünflockigen Körpers nieder, während Ammoniak frei wird, und das Filtrat nur eine geringe Menge Kupfer enthält. Jener Niederschlag ist ein basisches Salz, denn er wird durch Kochen nicht geschwärzt, wie reines Kupferoxyd, und giebt nach dem Auswaschen, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Eisensalzen die Reaction der Schwefelcyanmetalle. Wird das Kupfersulfocyanidammoniak beim Ausschlusse der Luft einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so zersetzt es sich sehr leicht, wie man diess schon aus seiner Zusammensetzung vermuthen kann. Eine sehr mässige Wärme war hinreichend, um das Salz zu schmelzen, was unter starkem Aufblähen und lebhafter Gasentwicklung geschah. Es sublimirte Schwefelcyanammonium, welches sich krystallinisch an die kalten Wände der Vorlage absetzte. Dann folgte Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Stickgas. Das Wasser der Vorlage enthielt ausser Cyangas noch Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Im Rückstande war Schwefelkupfer und derselbe stickstoff- und kohlenstoffhaltige Körper, dessen schon bei der Zersetzung des Schwefelcyankupfers erwähnt wurde. *(Pogg. Ann. LVI. p. 63—95)*.

Ueber das Beryllium und seine Verbindungen, von v. Awdejew*.

Als Hauptresultat dieser Untersuchungen ist anzusehen, dass das Atomgewicht des Berylliums nur = 58,084 und die Beryllerde = G O ist.

Es ist bekannt, dass das Chlorberyllium, durch Glühen eines Gemenges von Kohle und Beryllerde, während ein Strom von Chlorgas darübergeleitet wird, gebildet, der Beryllerde entsprechend zusammengesetzt ist. Wenn es im Wasser aufgelöst wird, was mit Entwickelung einer sehr bedeutenden Wärme geschieht, so enthält die Auflösung chlorwasserstoffsaure Beryllerde, und in derselben lässt sich kein freies Chlor entdecken.

Das Chlorberyllium ist vom Verf. dreimal analysirt worden. Bei seiner Darstellung wandte er anstatt der Porzellanröhre eine gläserne an. Derjenige Theil der Röhre, in welchem das Chlorberyllium sich sublimirt hatte, wurde abgeschnitten und der Untersuchung unterworfen; da aber dasselbe mit grosser Begierde die Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht, so dass es schwer ist, das richtige Gewicht desselben zu bestimmen, so sah sich der Verf. veranlasst, seine Zuflucht zu einer Barometerröhre zu nehmen, in deren Mitte eine andere, der Grösse der Reagenzgläser gleiche Röhre angeschmolzen und in einer Entfernung von $1^1/_2$ Zoll von letzterer eine mittelmässige Kugel angeblasen war. Der weitere Theil der Röhre diente zur Aufnahme der Mengung der Zuckerkohle mit der Beryllerde, die Kugel aber zur Aufnahme des sich sublimirenden Chlorberylliums. Zur Erhitzung wurde die Hess'sche Lampe angewendet. Das innige Gemenge der Kohle mit der Beryllerde zieht mit grosser Geschwindigkeit viel Feuchtigkeit aus der Luft an. Es ist daher schwer, das Chlorberyllium ganz frei von derselben zu erhalten. Man glühte indessen, ehe man das Chlorgas anwandte, das Gemenge stark, während man einen Strom von getrocknetem Kohlensäuregas darüber leitete. Nachdem man auf diese Weise alles Wasser vollkommen entfernt hatte, vertauschte man schnell die Entbindungsflasche, aus welcher das Kohlensäuregas sich entwickelte, mit einer ähnlichen, aus welcher Chlorgas entbunden wurde. Nach beendigter Operation wurde die Röhre zu beiden Seiten der Kugel zugeschmolzen und gewogen, und nachdem die zugeschmolzene Spitze der Röhre abgebrochen war, noch einmal gewogen.

Da sich beim Auflösen des Chlorberylliums in Wasser ein Theil desselben durch die sich entwickelnde Wärme in Gas verwandelt, welches zwischen dem Glasstöpsel der Flasche hindurchdringen kann, so braucht man nur die Kugel mit dem abgebrochenen dünnen Ende vertical ins Wasser zu stellen, wodurch nach einigen Tagen das Chlorberyllium vom Wasser ganz durchdrungen wird und zerfliesst, so dass durch das Zerschneiden des Appa-

* Die Versuche sind im Laboratorium von H. Rose angestellt.

rats dasselbe leicht und bequem vom Glase abgespült werden kann. Das auf diese Weise dargestellte Chlorberyllium löst sich nicht ganz klar in Wasser auf, sondern hinterlässt einen aus Beryllerde bestehenden schuppenartigen Rückstand, der sich nur an denjenigen Theilen des Apparates bildete, wo derselbe zugeschmolzen war, und wo das Glas dadurch angegriffen wurde. Dieser Rückstand wurde immer abfiltrirt; er wog zwischen 0,001 u. 0,002 Grm. und wurde berücksichtigt.

Drei Versuche gaben nun 86,72; 88,26; 87,63 p. c. Chlor. Nach der bisherigen Annahme aber besteht das Chlorberyllium im Hundert aus 66,70 Chlor, 33,30 Beryllium.

In jedem Falle sehen wir aus diesen Analysen, dass das Atomgewicht des Berylliums bedeutend leichter sein muss, als man bisher angenommen hat.

Schwefelsaure Beryllerde. Zur Darstellung dieses Salzes wurde chemisch-reine kohlensaure Beryllerde und destillirte Schwefelsäure angewendet. Der Ueberschuss der zum Auflösen gebrauchten Schwefelsäure wurde, wie diess auch schon Berzelius angegeben hat, durch starken Alkohol getrennt, wobei sich das Salz als Mehl absetzte; es wurde in Wasser aufgelöst und bis zur Krystallisation abgedampft. Das krystallisirte Salz wurde noch einmal umkrystallisirt. Der Gang der Analyse war folgender: Aus der Auflösung des Salzes in Wasser, zu welcher einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, wurde durch Chlorbaryum die Schwefelsäure niedergeschlagen. Der Ueberschuss des zugesetzten Chlorbaryums wurde aufs Neue durch Schwefelsäure entfernt und die Beryllerde durch Ammoniak gefällt. Die auf diese Weise erhaltene Beryllerde wurde nach dem Glühen auf der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge gewogen, noch einmal zwischen Kohlen stark geglüht und von Neuem gewogen.

Vier Versuche ergaben als Resultate, dass:

1)	4457	Schwefelsäure sich mit	1406	Beryllerde verbinden
2)	4531	- - - -	1420	- -
3)	7816	- - - -	2400	- -
4)	12880	- - - -	4065	- -

Wenn wir in dem Salze die Schwefelsäure als ein Aequivalent und gleich 501,165 annehmen, so fällt dasselbe für die Beryllerde:

nach dem ersten Versuche auf	158,097
- - zweiten - -	157,063
- - dritten - -	159,018
- - vierten - -	158,158
das Mittlere daraus ist =	158,084.

Nach der letzten angeführten Zahl muss die Beryllerde aus 36,742 Beryllium, 63,258 Sauerstoff zusammengesetzt sein, statt dass man bis jetzt ihre Zusammensetzung im Hundert angenommen hat, zu 68,85 Beryllium, 31,15 Sauerstoff.

Was die Anzahl der Atome des Sauerstoffs in der Beryllerde betrifft, so ist es schwer zu entscheiden, zu welcher Klasse der Oxyde dieselbe gehöre, ob zu $\dot{R}$ oder zu $\overset{\dots}{\bar{R}}$. Für die erste Meinung spricht die Zusammensetzung des Chrysoberylls, welcher aus zwei vom Verf. analysirten verschiedenen Fundorten gleiche Zusammensetzung hat, und deutlich zeigt, dass die Thonerde die Stelle der Säure und die Beryllerde die der Basis vertritt. Für diese Meinung spricht ferner auch die Anwesenheit der Beryllerde in einigen Gadoliniten. Für die zweite Meinung spricht indessen das Verhalten der Beryllerde zur Schwefelsäure, welche bei erhöhter Temperatur sich aus dem schwefelsauren Salze gänzlich verflüchtigt, eine Eigenschaft, die den nicht sehr starken Basen, wohl indessen doch einigen einatomigen, wie Thorerde und Yttererde, eigenthümlich ist, dann die bedeutende Anzahl basischer Salze mit Schwefelsäure, die zum Theil in Wasser löslich sind, eine besonders für Thonerde und Eisenoxyd charakteristische Eigenschaft; ferner auch der Umstand, dass nach dem Glühen die Beryllerde sehr schwer in Säuren auflöslich ist, eine Eigenschaft, die nur schwache Basen besitzen; auch die Beobachtung des Grafen v. Schaffgotsch, dass die Beryllerde bei erhöhter Temperatur die Kohlensäure aus kohlensaurem Natron austreibt, was freilich auch durch Kupferoxyd geschieht; so wie endlich die Eigenschaft der Beryllerde, durch kohlensaure Baryterde gefällt zu werden. Scheerer in einer Abhandlung über cerhaltige Mineralien, erwähnt zwar v. Kobell's Erfahrung, dass durch Kochen des Chlorberylliums mit kohlensaurer Baryterde, die Beryllerde nicht niedergeschlagen wird. Der Verf. hat diess indessen nicht bestätigt gefunden: nicht allein durch Kochen fällt sie, sondern auch durch langes Digeriren: im ersten Falle fast vollständig, in letzterem in nur unbedeutender Quantität. Auch die grosse Flüchtigkeit des Chlorberylliums kann für die Annahme sprechen, dass die Beryllerde mehr als ein Atom Sauerstoff enthält, da die flüchtigen Chloride im Allgemeinen schwachen Basen oder Säuren entsprechen. Indessen auch die Chloride des Yttriums und des Thoriums sind flüchtig.

Schwefelsaure Kaliberyllerde. Als Mittel zur Entscheidung dieser Frage konnte die Analyse von Doppelsalzen dienen. Dem Verf. ist es geglückt, eine schwefelsaure Kaliberyllerde darzustellen. Man erhält dieses Doppelsalz aus 15 Theilen schwefelsaurer Beryllerde und 14 Theilen schwefelsauren Kalis. Aus der gemischten Auflösung beider Salze bei gewisser Concentration setzte sich nach zwei und drei Tagen als Kruste oben

erwähntes Doppelsalz ab. Das Abdampfen muss nicht so weit geführt werden, dass die Auflösung trübe zu werden anfängt, denn alsdann zersetzt sich das Doppelsalz. Die schwefelsaure Kaliberyllerde löst sich in kaltem Wasser sehr langsam auf, ähnlich etwas in dieser Hinsicht der schwefelsauren Kalithorerde, weshalb man sie von der Lauge sehr gut rein abspülen konnte. Das für die Analyse angewandte Salz wurde noch einmal aufgelöst und krystallisirt. Es wurde von zwei verschiedenen Bereitungen zweimal analysirt.

		Menge des Sauerstoffs.	Verhältnisse.
1) Schwefelsäure	= 0,752	0,4501	6
Kali	= 0,460	0,0781	1
Beryllerde	= 0,124	0,0784	1

		Menge des Sauerstoffs.	Verhältnisse.
2) Schwefelsäure	= 0,9	0,5387	6
Kali	= 0,538	0,0912	1
Beryllerde	= 0,144	0,0911	1

Aus diesen Verhältnissen ersieht man, dass die Doppelverbindungen der Beryllerde eine ganz andere Klasse bilden, als die, welche der Thonerde eigen sind, mit welcher man die Verbindungen der Beryllerde bis jetzt analog zusammengesetzt gehalten hat. Es lässt sich daher wohl die Beryllerde als GO zusammengesetzt betrachten, und die Zusammensetzung des Salzes wäre dann $KO, SO_3 + GO, SO_3$.

Beryllium-Kaliumfluorür. Da die Darstellung des Beryllium-Kaliumchlorürs auf gewöhnlichem Wege nicht glückte, analysirte man das Beryllium-Kaliumfluorür. Man bereitete dieses Salz durch Auflösen der Beryllerde in kieselfreier Flusssäure, und zu dieser Auflösung wurde kieselfreies Fluorkalium gesetzt; aus der concentrirten Auflösung setzten sich schuppige Krystalle ab. Das auf diese Weise erhaltene Beryllium-Kaliumfluorür wurde umkrystallisirt. Das Salz ist wasserfrei. Durch Zerlegung mit Schwefelsäure, bis die Fluorwasserstoffsäure weggejagt war, und nach mässigem Glühen wurde das zurückbleibende Salz in Wasser aufgelöst und daraus die Beryllerde mit Ammoniak niedergeschlagen. Aus der abfiltrirten Auflösung wurde das Gewicht des schwefelsauren Kali bestimmt.

Aus 1,773 Grm. erhielt man:

Beryllerde	= 0,279 Grm.	entsprechend	0,102 Beryllium
Schwefelsaures Kali	= 1,875	- -	0,842 Kalium
also Verlust und Fluor			0,829
			1,773

Für die Sättigung 0,842 Kaliums ist 0,402 Fluor erforderlich; eben so für 0,102 Berylliums, nach dem neuen Atomgewicht berechnet, 0,412 Fluor. Da wir aber diese beiden Zahlen als unter sich gleich annehmen können, und den Unterschied der Unvollkommenheit der Analyse zuschreiben müssen, so sehen wir auch hier, dass ein Atom Fluorkalium mit einem Atom Fluorberyllium verbunden ist.

Atomgewicht des Berylliums. Nach den vier oben erwähnten Analysen der schwefelsauren Beryllerde ist das Atomgewicht für die Beryllerde 158,084, wenn wir nämlich dieselbe aus einem Atom Sauerstoff und einem Atom Beryllium bestehend annehmen; folglich für Beryllium 58,084; oder was dasselbe ist, 4,654 schwerer als das Aequivalent des Wasserstoffs. Unter den uns bekannten einfachen Körpern hat das Beryllium nach dem Wasserstoffe das leichteste Atomgewicht, und sein Oxyd enthält unter den Metalloxyden die grösste Menge Sauerstoff.

Wendet man diese Resultate auf die anderen bekannten Verbindungen der Beryllerde an, so ergeben sich für diese folgende Formeln:

Neutr. schwefels. Beryllerde $=$ GO, $SO_3 + 4$aq — 45,19 SO_3, 14,25 GO, 40,56 aq.; das wasserfreie Salz enthält nach Berzelius 75,67 SO_3, nach der Formel GO, SO_3 muss es 76,02 enthalten. Der Verf. wendete zur Analyse stets ein mehrmals umkrystallisirtes Salz an. Das Salz ist leicht in W. löslich und krystallisirt gut in Quadratoctaëdern; es giebt am Ende des Abdampfens keine gummiartige Masse. Seine Lösung röthet Lakmus, wie alle neutralen Beryllerdesalze. In der Hitze verwittert es erst, bläht sich auf, giebt dann schweflige S. und Sauerstoff und hinterlässt bei Weissglühhitze reine, in Salzsäure fast unlösliche, in Schwefelsäure schwerlösliche Beryllerde.

Bas. schwefels. Beryllerde. Von den durch Berzelius untersuchten Verbindungen ist die erste $= 3$ GO $+ SO_3$ und dem Phenakit analog; das von Berzelius für neutral gehaltene Salz mit 39 p. c. Beryllerde ist $= 2$ GO $+ SO_3$, was 38,68 Beryllerde fordert; das dritte, unlösliche, endlich, was mit dem vorigen zugleich entsteht und 53,14 Beryllerde, 28,11 Schwefels. enthält, ist $= 6$ GO $+ SO_3 + 3$ aq, was 53,07 GO und 28,04 SO_3 fordert.

Schwefels. Kaliberyllerde ist, wie sich aus der mitgetheilten Analyse ergiebt $=$ KO, $SO_3 +$ GO, $SO_3 + 2$aq. Das Salz löst sich langsam, aber reichlich in W., scheidet sich beim Abdampfen krystallinisch aus; dampft man aber zu weit ab, so erstarrt die Lösung und enthält dann ein anderes Product. Auch bei anhaltendem Glühen zersetzt sich das Salz nicht vollständig.

Chlorberyllium ist = GCl_2 und enthält 11,59 G, 88,41 Cl. Durch Auflösen der wasserfreien Verbindung in W. und Abdampfen unter der Luftpumpe erhält man eine krystallinische Masse = $GCl_2 + 4aq$.

Das analysirte Fluor-Kalium-Beryllium ist = $KF_2 + GF_2$.

Der Verf. hat auch verschiedene beryllerdehältige Mineralien wieder vorgenommen. Der Chrysoberyll vom Ural und von Brasilien gab übereinstimmend ein Sauerstoffverhältniss von Beryllerde und Thonerde wie 11,4 : 36,7, wozu noch etwa 1 Sauerstoff im Eisenoxydul; der Chrysoberyll ist also wohl GO, Al_2O_3. — Die Analyse des Phenakits von HARTWALL und BISCHOFF führt auf die Formel $3\ GO + SiO_3$. — Der Beryll ist $(3\ GO + SiO_3) + Al_2O_3, SiO_3$, womit die Analysen von BERZELIUS, GMELIN und SCHEERER recht gut stimmen. — Die Analyse des Euklas von BERZELIUS ergiebt die Sauerstoffverhältnisse 3 : 2 : 2; führt also zu der Formel $2\ (3\ GO + SiO_3) + (2\ Al_2O_3 + SiO_3)$. — In den beryllerdehaltigen Gadoliniten würde die Beryllerde sich nun dem Ceroxydul, Eisenoxydul u. s. w. anreihen; doch stimmt eigentlich nur die BERZELIUS'sche Analyse des Gadolinits von Kararfvet unter dieser Voraussetzung gut mit der allgemeinen Formel $3\ RO + SO_3$. — Für den Leucophan würde nach ERDMANN'S Analyse nun am besten die Formel $(3\ GO + SiO_3) + (3\ CaO + 2\ SiO_3) + NaF_2$ passen. — Die Analysen des Helvins von GMELIN führen auch jetzt noch zu keinem recht klaren Resultate. *(Pogg. Ann. LVI. p. 101—124).*

Ueber den Wallrath, von Dr. L. SMITH.

DUMAS und PELIGOT betrachten bekanntlich den Wallrath als eine Verbindung des von DUMAS entdeckten Aethals mit Margarinsäure — welche nach CHEVREUL im Wallrathe vorhanden sein soll — und mit Oelsäure. Die Existenz beider Säuren schien noch einer Bestätigung durch directe Versuche zu bedürfen. Es fand sich, dass keine von beiden darin ist.

Man schmolz Wallrath mit 1/2 seines Gewichts Kalihydrat bei einer nicht über 110° C. steigenden Temperatur, übergoss die Masse mit kochendem Wasser, zersetzte die Lösung durch Salzs., nahm die sich oben abscheidende fette Masse ab, schmolz sie nochmals mit Kali, löste die Seife in heissem W., zersetzte durch Chlorcalcium, filtrirte und trocknete den Filterinhalt. Aus letzterem wurde nun durch heissen Alkohol das Aethal aus-

gezogen, mit Alkohol und Aether nachgewaschen und die rückständige reine Kalkseife durch verdünnte Salzsäure zersetzt.

Behandelt man einen Theil der so erhaltenen fetten Säuren mit W. und Bleioxyd, so löst Aether von der entstandenen Bleiseife nichts auf; durch trockne Destillation bildet sich keine Fettsäure, durch Salpetersäure keine Korksäure. Oelsäure ist also nicht vorhanden.

Man verseifte nun die fetten Säuren wieder durch kohlens. Natron, zersetzte die Seife durch Weins. und suchte nun durch öfteres Wiederauflösen in warmem Alkohol die schwerer schmelzbare — also beim Erkalten zuerst ausscheidende — der fetten Säure zu trennen. Man erhielt auch eine feste krystallinische Säure und eine kleine Menge einer flüssigen, d. h. schon bei 17° C. schmelzenden, welche aber nicht rein von der festen Säure erhalten werden konnte. Diese flüssige Säure rührt wohl nur von dem Oele her, welches den natürlichen Wallrath begleitet und davon weder durch Pressen noch durch heissen Alkohol vollständig getrennt werden kann.

Die feste Säure, Aethalsäure, wurde mehrmals aus Alkohol und aus ätherhaltigem Alkohol umkrystallisirt und mit kaltem Alkohol gewaschen. Sie schmilzt bei 54,5° C., erstarrt zu einer nadelf. strahligen, wachsartigen Masse; löst sich leicht in warmem Alkohol, krystallisirt daraus beim Erkalten in Nadeln, löst sich auch in Aether, kryst. aber aus diesem schwerer; ist ohne Rückstand flüchtig. Sie besteht aus:

C	75,44	75,31	74,64	32 =	2427,20	75,20
H	12,60	12,47	12,46	64 =	399,34	12,40
O	11,96	12,22	12,90	4 =	400,00	12,40
	100,00	100,00	100,00		3226,54	100,00

Das aus der alkoholischen Lösung des Natronsalzes gefällte weisse, nur im Lichte sich färbende, Silbersalz besteht aus:

C	52,84	53,15	32 =	2427,20	53,16
H	8,42	8,52	62 =	387,50	8,48
O	7,04	6,63	3 =	300,00	6,57
AgO	31,70	31,70	1 =	1451,61	31,79
	100,00	100,00		4566,31	100,00

Die wasserfreie Aethalsäure ist also $= C_{32} H_{62} O_3$ und ihr Atomgewicht = 3114,7. Das Hydrat ist $= C_{32} H_{62} O_3 + aq.$ Die hier untersuchte Säure ist also offenbar identisch mit der nach Dumas und Stass durch Behandlung des Aethals mit Kali sich bildenden Aethalsäure.

Es wurden nun noch einige, die frühere Formel bestätigende, Analysen des aus absolutem Alkohol krystallis. Wallraths gemacht:

C	80,36	79,66	80,70	79,91	81,08	64	=	4854,40	80,81
H	13,53	13,12	13,23	13,40	13,21	128	=	798,69	13,22
O	6,11	7,22	6,07	6,69	5,71	4	=	400,00	6,60
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00			6053,09	100,00

Der Wallrath erscheint nun, den anderen Fetten ganz analog, einfach als äthalsaures Aethal = $C_{32}\ H_{66}\ O + C_{32}\ H_{62}\ O_3$.

Destillation des Wallraths. Bussy und Lecanu haben sich ebenfalls getäuscht, als sie unter den Destillationsproducten des Wallraths Oelsäure und Margarinsäure bemerkt haben wollten.

Erhitzt man Wallrath rasch in einer Retorte, so erhält man ein Destillat, welches weit schmelzbarer ist, als Wallrath selbst. Wasser zieht aus diesem Destillate keine Spur von Fettsäure aus. Man verseift die Masse mit Kalilauge, löst die Seife in Wasser, und schüttelt die Lösung wiederholt mit Aether, so nimmt letzterer einen ölartigen, aus 85,04 C u. 14,12 H bestehenden Körper, jedenfalls Ceten = $C_{32}\ H_{64}$ und etwas unzersetzten Wallrath auf. Die rückständige wässrige Lösung gab, mit Chlorcalcium zersetzt, eine Kalkseife, aus der man die Säure durch Salzs. abschied. Es fand sich, dass keine Oelsäure, wohl aber ebenfalls eine kleine Menge der die Aethalsäure begleitenden öligen Säure vorhanden, die Hauptmasse aber nichts als reine Aethals. war; sie schmolz bei 55°, enthielt 75 C und 12,52 H, gab ein Silbersalz mit 29,44 Ag, 53,28 C, 8,5 H.

Weiterhin zersetzt sich der Wallrath vollständig und dann treten auch W., Kohlenoxyd, Kohlens. u. s. w. auf; Aethal erscheint nie. Anfangs zerfällt also der Wallrath durch Hitze einfach in $C_{32}\ H_{64}$ und $C_{32}\ H_{64}\ O_4$.

Natur des Wallraths. So sehr es auch nach den Analysen scheint, als müsse der Wallrath als äthals. Aethal angesehen werden, so spricht doch Folgendes mehr dafür, dass er kein eigentliches Fett, sondern ein mehr dem Cholesterin ähnlicher Körper sei, und dass daher Aethals. und Aethal in ihm nicht präexistiren, sondern durch die Einwirkung des Kali gebildet werden. Der Wallrath lässt sich nämlich erstens nur durch mehrtägige Digestion mit Aetzkalilauge oder durch Schmelzen mit Kalihydrat verseifen; zweitens erscheint bei Destill. des Wallraths keine Spur von Aethal, während diess geschieht, wenn man Wallrath mit Kalilauge destillirt; drittens endlich haben Dumas und Stass gezeigt, dass bei energischer Einwirkung der Alkalien auf Aethal Aethalsäure entsteht. Es ist also weit wahrscheinlicher, dass Alkalien den Sauerstoff des Wallraths blos bestimmen, sich vorzugsweise auf

die eine Hälfte des Radicals zu werfen. Bei starker Erhitzung des Wallraths geht diese Theilung sogar so weit, dass eine Hälfte des Radicals sauerstofflos wird.

O x y d a t i o n d e s W a l l r a t h s. Salpeters. wirkt in der Wärme langsam auf Wallrath ein, indem sich salpetrige Säure entwickelt. Nach 3—4 Tagen schwimmt der veränderte Wallrath noch auf der Säure; er ist jetzt weich, riecht wie ranzige Butter. Bei fortdauernder Einwirkung der öfters erneuerten Säure löst sich endlich alles auf, und nach 15—20 Tagen ist die Oxydation vollendet. Es setzt sich dann beim Erkalten der concentrirten Flüssigkeit ein krystallin. Niederschlag ab. Derselbe wurde mit concentrirter Salpetersäure ausgewaschen. Bei näherer Untersuchung gab er k e i n e Korksäure; durch Auflösen in heissem W. und Erkaltenlassen erhielt man eine Säure vom Ansehen der Stärkekörnchen; nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz dieselbe bei 148°, sublimirte in federartigen Krystallen, gab ein Ammoniaksalz, dessen Lösung durch Erd- und neutrale Metallsalze (Zinkvitriol, Kupfervitriol und Bleizucker) nicht gefällt wurde, aber mit bas. essigs. Blei einen weissen, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag gab. Die Säure besteht aus 50,2 C, 7,0 H, 42,8 O. Ihr Silbersalz enthielt:

C	22,56	22,60	14 =	1061,90	22,18
H	2,68	2,68	20 =	125,00	2,66
O	14,67	14,63	7 =	700,00	14,65
Ag O	60,09	60,09	2 =	2903,22	60,51
	100,00	100,00		4790,12	100,00

Diese Resultate stimmen bis auf 2 Wasserstoffatome mit der A d i p i n s ä u r e nach Bromeis überein, mit der also die vorliegende identisch ist.

Die Mutterlaugen der vorigen Säure liefern beim Verdampfen noch mehr krystallinische Körner und eine dicke Flüssigkeit aus der sich bei Wasserzusatz ein Oel abscheidet. Darin sind mehrere fette Säuren enthalten, die aber schwer zu trennen sind. Eine davon bildet ein Zink- und ein Kupfersalz, die in kaltem Wasser löslicher sind, als in heissem. *(Ann. der Ch. und Pharm. XLII. S. 241—254).*

Ueber das Chinovabitter, von Dr. F. L. Winckler.

Bei Bereitung einer grösseren Quantität Chinovabitter hatte ich Gelegenheit, das chemische Verhalten dieses Bitterstoffs genau zu studiren. Nach

den Resultaten dieser Untersuchung ist das Chinovabitter eine wohl charakterisirte Säure, welche nicht nur mit den meisten Metalloxyden in Wasser unlösliche, amorphe Verbindungen erzeugt, sondern auch mit Ammoniak, Natron und Kali völlig neutrale, in Wasser leicht lösliche, unkrystallisirbare Salze bildet. Die Auflösung des Ammoniaksalzes verliert beim Verdunsten in gelinder Wärme, auch schon beim freiwilligen Verdunsten an der Luft, nach und nach das Ammoniak vollständig, und hinterlässt das Chinovabitter beim Verdunsten zur Trockne, als eine äusserst leicht zerreibliche, emailartige, schneeweisse amorphe Masse. Das Kalisalz lässt sich durch Abdampfen der Auflösung völlig unzersetzt erhalten, stellt trocken eine leicht zerreibliche, im Lichte ziemlich stark glänzende Masse dar, löst sich sehr reichlich in Wasser, und wird, in Wasser gelöst, durch Kohlensäure unter Abscheidung von unverändertem Chinovabitter zersetzt.

Alle Salze des Chinovabitters besitzen einen äusserst bitteren Geschmack, schmelzen über der Weingeistflamme erhitzt, und zersetzen sich unter Entwickelung reichlicher, eigenthümlich riechender, weisser Dämpfe. Bei Annäherung der schmelzenden Masse an die Flamme entzünden sich die Dämpfe sehr leicht; die Masse verbrennt mit hellauflodernder rother, stark russender Flamme vollständig, unter Hinterlassung der entsprechenden Metalle oder Oxyde. Die Verbindung des Silberoxydes mit Chinovabitter, welche leicht durch Zersetzung des neutralen Ammoniaksalzes mittels salpetersauren Silberoxyds in Gestalt eines ganz weissen gelatinösen Niederschlags erhalten wird, trocknet, selbst bei sorgfältig abgehaltener Luft, zu einer schwarzgrauen, beinahe schwarzen, amorphen, leicht zerreiblichen Masse aus. 0,2 Grm. der trocknen Silberverbindung hinterliessen beim Verbrennen, als Mittel von drei Versuchen, deren Resultate sehr gut übereinstimmten, 0,042 Grm. Silber = 0,043659 Grm. Silberoxyd; die procentische Zusammensetzung der Verbindung ist demnach folgende:

78,1705	Chinovabitter.
21,8295	Silberoxyd.
100	

Ein anderes Resultat ergab sich früher bei der Analyse der Silberverbindung, welche ich durchs Zersetzen der, durchs Kochen eines Gemisches von Kalkhydrat, Chinovabitter und Wasser erhaltenen, stark basisch reagirenden Flüssigkeit mittelst salpetersauren Silberoxyde erhielt. 0,315 Grm. dieser Verbindung hinterliessen beim Verbrennen 0,145 Grm. Silber = 0,1507 Grm. Silberoxyd, welches der procentischen Zusammensetzung:

52,1587	Chinovabitter
47,8413	Silberoxyd
100	

entspricht; diese Verbindung ist sonach eine basische.

Dieses vorläufig als Beitrag zur genaueren Kenntniss des chemischen Verhaltens des Chinovabitters; es ist nun zu ermitteln, in welcher Beziehung das Chinovabitter zu der Chinovasäure (PELLETIER et CAVENTOU) steht; ich habe mich, bei der Bearbeitung grösserer Mengen *China nova* vergebens bemüht, diese Säure, welche nach der Angabe jener Chemiker, Eisen-, Kupfer- und Silberoxydsalze nicht fällen soll, wieder aufzufinden; bei meinen früheren Mittheilungen über die Zusammensetzung dieser Rinde, habe ich dieselbe, auf die Erfahrungen von PELLETIER et CAVENTOU gestützt, als Bestandtheile angegeben, meine Aufmerksamkeit war damals vorzugsweise auf das Chinovabitter gerichtet. Aus diesem Grunde behalte ich mir die Wiederholung der qualitativen und quantitativen Analyse der *China nova* vor; nach dem, was ich bis jetzt hinsichtlich des chemischen Verhaltens des Chinovabitter beobachtet habe, möchte ich dasselbe jetzt lieber mit dem Namen Chinovabittersäure bezeichnen. Der Bestätigung der verschiedenen Angaben über die Zusammensetzung des Chinovabitters von BUCHNER und PETERSEN dürfen wir bald entgegensehen, da Herr Professor WOEHLER in Göttingen die Elementaranalyse wiederholen lässt, und uns sicher die Resultate nicht vorenthalten wird. *(Originalmittheilung.)*

Kleinere Mittheilungen.

Die Stammpflanze des *Huichunchilly* ist, wie Th. MARTIUS nachweist, das *Jonidium Marcuccii Hook*, im Mejicanischen *Kuitschundschulji* genannt und bereits in *Feuillées Journ. des observ. T. III. B. p.* 41, *Paris* 1725 erwähnt, beschrieben und abgebildet. Der Jesuit VELASCO zu Quito erwähnt der Pflanze und ihrer Heilkräfte zuerst in einer handschriftlichen Geschichte von Quito, die später in die Hände CAREA'S, des Vicepräsidenten von *Ecuador*, fiel. Dieser liess die darauf bezügliche Stelle bekannt machen, wodurch erst der Arzt ARACHA zu *Maracaybo* zu Versuchen und später (1834) ein gewisser MARCUCCI ebendaselbst zu einer Reise nach dem Vaterlande der Pflanze veranlasst wurde. Nach vielen vergeblichen Bemühungen fand er endlich, dass die Pflanze nur am Fusse des *Chimborazo* wachse und am ächtesten zu *Riobamba* zu haben sei, wo er sich auch einen kleinen Vorrath davon verschaffte. Er theilte Exemplare der Pflanze und Bemerkungen an BANCROFT in *Kingston* auf *Jamaica* mit, durch

den letztere im Physical. Journal von Jamaica publicirt wurden. HOOKER zu *Glasgow* bestimmte 1836 nach den von MARCUCCI erhaltenen Exemplaren die Pflanze genau und gab ihr obigen Namen. Sie ist identisch mit dem von HUMBOLDT nach columbischen, von ST. HILAIRE nach brasilischen Exemplaren beschriebenen, im Glasgower Herbarium aus Nordchili vorhandenen (dort *Paytensillo* heissenden) und nach CARANILLES auch in *Montevideo* wachsenden kleinblätterigen *Jonidium*. Die Pflanze wäre hiernach weit verbreitet, was im Widerspruche mit der angeblich alleinigen Wirksamkeit der am *Chimborazo* wachsenden steht. *(B. R. XXVI. p. 1—11)*.

Benzidam gleich Anilin. FRITZSCHE bemerkt, dass das kürzlich von ZININ beschriebene Benzidam in Eigenschaften, Zusammensetzung und Constitution der Salze identisch mit dem Anilin sei. *(Bullet. Scient. de Petersb. No. 238)*.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central-Blatt.

24. September 1842. №. 41.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber mehrere unterschwefligsaure Salze, von Rammelsberg.

Die Veranlassung zu dieser Untersuchung gab die Arbeit von Langlois. Die Resultate ergänzen das früher Bekannte und lehren namentlich in Bezug auf die Zersetzung der Hyposulfite in der Hitze, dass sich dabei stets Schwefels. und häufig schwefligs. Salze bilden. Einfache unterschwefligsaure Salze lassen sich mit den Metalloxyden nur selten dauernd darstellen, dagegen häufig Doppelsalze.

Unterschwefligsaures Kali. Darstellung und Verhalten zu Säuren sind bekannt. Da es sehr zerfliesslich ist, so ist die Bestimmung seines Krystallwassergehaltes mit Schwierigkeiten verbunden, um so mehr, als es dasselbe beim längeren Stehen über Schwefelsäure zum Theil zu verlieren scheint.

Kali	46,98	48,06		48,10		3	47,97
Unterschweflige S.	49,48					3	48,88
Wasser (bis 200°)	3,10	3,29	4,04		3,48	1	3,05
	99,56						100,00

Beim Erhitzen liefert das wasserfreie Salz einen zinnoberrothen Rückstand, welcher nur aus Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali besteht. Schwefligsaures Kali bildet sich dabei nicht. Auch entwickelt sich keine schweflige Säure, wohl aber sublimirt etwas Schwefel. Diess letztere ist aber nur zufällig.

Unterschwefligsaures Natron. Nach der Angabe von HERSCHEL ist es zerfliesslich, was R. nicht bestätigen kann. Die Krystalle sind allem Anscheine nach 2- und-1-gliedrig; es sind rhombische Säulen mit Abstumpfungsflächen der scharfen Seitenkanten und einer auf die stumpfe anscheinend gerade aufgesetzten schiefen Endfläche.

Natron	24,96	1	25,13
Unterschweflige Säure		1	38,72
Wasser	35,97	5	36,15
			100.

In der Wärme schmilzt es in seinem Krystallwasser, und bleibt dann auch bei gewöhnlicher Temperatur noch lange flüssig, wobei man zuweilen einen Theil in Krystallen angeschossen findet. Später wird es wieder fest und zersetzt sich in stärkerer Hitze, indem Schwefel entweicht und ein braunrothes Gemenge von Schwefelnatrium und schwefelsaurem Natron zurückbleibt.

Unterschwefligsaures Ammoniak. Seine Auflösung gab beim Stehen über Schwefelsäure dünne rhombische Blättchen, welche an der Luft schnell zerfliessen. Sie enthalten Wasser, verwittern jedoch über Schwefelsäure nicht.

Unterschweflige Säure	62,23	3	62,30
Ammoniumoxyd	33,77	3	33,82
Wasser	4,00	1	3,88
	100.		100,00

Beim Erhitzen in einem Destillationsapparate gab es Wasser und Ammoniak. Es sublimirte vollständig zu einer Masse, welche aus Schwefel, viel unterschwefligsaurem, unterschwefligsaurem u. einer kleinen Menge schwefelsaurem Ammoniak bestand.

Unterschwefligsaure Baryterde. Die Zusammensetzung dieses Salzes und sein Verhalten in höherer Temperatur ist schon vor längerer Zeit von H. ROSE untersucht worden. Derselbe fand, dass es 1 At. Krystallwasser = 6,73 Proc. enthält, und, beim Ausschluss der Luft erhitzt, etwas Schwefelwasserstoffgas, Wasser, freien Schwefel entwickelt, und ein Gemenge von schwefelsaurem Baryt und Schwefelbaryum zurücklässt.

R. hat noch das Verhalten des wasserfreien Salzes in höherer Temperatur untersucht. Unterhalb 100° veränderte das krystallisirte Sals sein Gewicht nur unbedeutend, bis 170° dagegen verlor es 6,14 Proc. Es wurde nun in einem kleinen Apparate mit Gasleitungsröhre über der Lampe allmälig erhitzt, wobei sich noch eine geringe Menge Wasser zeigte. Später subli-

mirte ziemlich viel Schwefel, aber weder schweflige Säure noch Schwefelwasserstoff waren zu bemerken. Der schwach gesinterte Rückstand hatte eine gelblichweise Farbe. Nachdem das Erhitzen bis zum Rothglühen der Masse gesteigert worden, wurde es unterbrochen, und der Apparat sammt dem in dem kälteren Theile condensirten Schwefel gewogen. In der That war das Gewicht der Producte genau gleich dem des Salzes.

Der hierbei erhaltene Rückstand bestand aber nicht allein aus schwefelsaurem Baryt und Schwefelbaryum, sondern er enthielt auch eine nicht unbedeutende Menge schwefligsauren Baryts. Denn nachdem er zur Entfernung des Schwefelbaryums mit Wasser wiederholt ausgekocht worden, entwickelte er auf Zusatz von Säuren eine reichliche Menge schwefliger Säure.

Unterschwefligsaure Strontianerde. Die Eigenschaften dieses Salzes sind von Gay-Lussac und von Herschel ziemlich vollständig beschrieben worden. Seine Krystalle sind gewöhnlich von so bedeutender Grösse, dass das Aggregat derselben als ein einzelner Krystall fast den ganzen Raum der Lauge einnimmt. Doch ist ihre Form fast niemals gut zu bestimmen. In der Hitze verlieren sie das Krystallwasser nach meinen Versuchen schwieriger, als diess die älteren Angaben darstellen, wonach schon bei 60° 31 Proc. Wasser fortgehen sollen. Noch bei 180°, jenseits welcher Temperatur die Zersetzung des Salzes sehr bald erfolgt, bleiben etwa 6 Proc. zurück. Die Analyse gab 36,09 p. c. Strontian. Diess bestätigt die von Gay-Lussac gefundene Zusammensetzung, wonach es 5 At. Wasser enthlät.

Von dem bis 180° erhitzten Salze wurde ein Theil auf die beim Barytsalze angeführte Art allmälig bis zum Glühen erhitzt. Anfangs ging Wasser fort, alsdann sublimirte Schwefel, es entwich etwas schweflige Säure, und es blieb ein weisser pulvriger Rückstand, welcher Schwefelstrontium enthielt, was durch öfteres Auskochen mit Wasser entfernt wurde, worauf ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Strontian übrig blieb, mit welchem Säuren eine starke Entwicklung von schwefliger Säure hervorbrachten.

Unterschwefligsaure Kalkerde. Das eigenthümliche Krystallsystem dieses Salzes ist von Mitscherlich ausführlich beschrieben worden. Sein Krystallwasser, dessen Menge, wie Herschel gezeigt hat, 42 Proc. oder 6 At. ausmacht, entweicht theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure. Beim Abschlusse der Luft erhitzt, verliert es Schwefel, und lässt einen weissen, schwach zusammenhängenden Rückstand, welcher, ausser Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk, ohne Zweifel auch schwefligsauren Kalk enthält, was sich indess bei der Schwerlöslichkeit des Schwefelcalciums nicht geradezu beweisen lässt.

Unterschwefligsaure Talkerde. Diese Verbindung erhält man am besten durch Einkochen einer concentrirten Auflösung von schwefligsaurer

Talkerde mit Schwefel. Das Verdunsten der Flüssigkeit geschieht am besten über Schwefelsäure. Alkohol fällt die concentrirte Auflösung als eine schwere Flüssigkeit.

Die Krystalle der unterschwefligsauren Thalkerde sind farblos, und gehören allem Anscheine nach dem 2-und-2-gliedrigen Systeme an. Es sind rechtwinklig vierseitige Säulen, entstanden durch Abstumpfung der beiderlei Kanten einer rhombischen Säule, bis zum Verschwinden der Flächen dieser letzteren. Die Krystalle sind zu klein und zu wenig glänzend, um Messungen zu gestatten. Sie sind luftbeständig und in Wasser leicht auflöslich.

Talkerde	16,80	1	16,82
Unterschweflige Säure		1	39,23
Wasser		6	43,95
			100.

Die Krystalle wurden durch Erhitzen zum Theil ihres Wassers beraubt und dann bei Abschluss der Luft erhitzt. Sie schmolzen, gaben Wasser, Schwefel und schweflige Säure, und hinterliessen nach dem Glühen 30,75 Proc. einer weissen halbgeschmolzenen Masse, welche aus schwefelsaurer, schwefligsaurer und reiner Talkerde bestand.

Unterschwefligsaures Talkerdekali. Aus einer gemischten Auflösung beider Salze erhält man beim Verdunsten ein Doppelsalz in Form einer undeutlich krystallisirten Masse, welches sich durch Abspülen mit Wasser und Umkrystallisiren von einem Ueberschusse des leichter löslichen Kalisalzes trennen lässt. Es wird indessen an der Luft sehr bald feucht; über Schwefelsäure aufbewahrt, giebt es kein Wasser ab.

Kali	21,42	1	21,63
Talkerde	9,31	1	9,47
Unterschweflige Säure		2	44,16
Wasser		6	24,74
			100.

Unterschwefligsaures Manganoxydul. Lässt man die Auflösung dieses Salzes, die durch Zerlegung von unterschwefligsaurem Strontian und schwefelsaurem Manganoxydul erhalten wird, an der Luft oder über Schwefelsäure verdunsten, so zersetzt sie sich fast ganz in niederfallenden Schwefel und schwefelsaures Manganoxydul, so dass es nicht gelingt, das Salz in fester Form zu erhalten. Auch Alkohol scheidet nur eine concentrirte Auflösung ab, welche ohne Zersetzung nicht erstarrt. Vertheilt man frisch gefälltes Schwefelmangan in Wasser und leitet einen Strom schwefliger Säure hindurch, so verwandelt es sich, unter Abscheidung von Schwefel, in unterschwefligsaures Salz.

Unterschwefligsaures Zinkoxyd verhält sich ganz wie das Mangansalz; nur wird Schwefelzink von schwefliger Säure bei weitem schwerer zersetzt.

Dagegen kann man eine Verbindung dieses Salzes mit Ammoniak erhalten, wenn man eine Auflösung mit einem Ueberschusse von Ammoniak und dann mit wasserfreiem Alkohol vermischt, wobei sich die neue Verbindung in feinen weissen Nadeln ausscheidet.

Bei der Analyse dieser Verbindung erhielt man:

Zinkoxyd	39,62	1	38,12
Unterschweflige Säure		1	45,63
Ammoniak		1	16,25
			100.

Beim Ausschluss der Luft erhitzt, zersetzt es sich sehr bald, wobei viel Ammoniak entweicht, ein Sublimat, bestehend aus Schwefel, schwefligsaurem und sehr wenig unterschwefligsaurem Ammoniak sich bildet, und ein weisser pulvriger Rückstand bleibt, aus welchem Wasser schwefelsaures Zinkoxyd auflöst, während das Unlösliche aus Schwefelzink besteht. Von Wasser wird die Verbindung sogleich zersetzt, und Zinkoxyd flockig abgeschieden.

Unterschwefligsaures Eisenoxydul lässt sich rein am besten durch Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxydul und unterschwefligsaurem Strontian darstellen. Die Auflösung oxydirt sich leicht, und giebt beim Verdunsten grüne Krystalle, gemengt mit einem basischen Eisenoxydsalze.

Unterschwefligsaures Nickeloxyd. Zersetzt man eine Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxyd mit unterschwefligsaurem Strontian, so erhält man eine grüne Flüssigkeit, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure fast ohne Zersetzung concentriren lässt. Neben etwas Schwefelnickel schiessen zuletzt grüne Krystalle an, welche genau die Form des Talkerdesalzes zeigen und luftbeständig sind.

Nickeloxyd	26,50	1	26,88
Unterschweflige Säure		1	34,48
Wasser		6	38,64
			100.

Beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen zersetzt es sich sehr leicht; es gehen Wasser, Schwefel und schweflige Säure fort, und es bleibt zuletzt ein gesinterter gelber Rückstand von reinem Schwefelnickel, der in einem Versuche 32,73 Proc. des angewandten Salzes betrug.

Unterschwefligsaures Nickeloxyd-Ammoniak. Vermischt man die concentrirte Auflösung des vorigen mit Ammoniak, so erhält man

eine blaue Flüssigkeit, aus welcher durch wasserfreien Alkohol ein blaues krystallinisches Pulver niedergeschlagen wird, welches die Doppelverbindung darstellt. Man muss dasselbe nach dem Abwaschen mit Alkohol zwischen Papier auspressen und sogleich in fest verschlossene Gefässe bringen, weil es sich an der Luft sehr schnell zersetzt und eine grüne Farbe annimmt.

Ammoniak	21,98	2	19,72
Nickeloxyd	21,27	1	21,59
Unterschweflige Säure	27,28	1	27,68
Wasser	29,47	6	31,01
	100.		100.

Unterschwefligsaures Kobaltoxydul lässt sich auf gleiche Art wie das Nickelsalz darstellen. Die beim Verdunsten in gelinder Wärme zuletzt blau gefärbte Auflösung trübt sich durch etwas Schwefelkobalt, und liefert eine dunkelrothe krystallinische Salzmasse.

Kobaltoxydul	27,03	1	26,86
Unterschweflige Säure		1	34,50
Wasser		6	38,64
			100.

Unterschwefligsaures Bleioxyd kann von allen unterschwefligsauren Metallsalzen am leichtesten rein erhalten werden. Es löst sich in 3266 (nicht 32,66) Th. Wasser. Nach der Analyse von Herschel scheint es wasserfrei zu sein; denn er fand darin 70,3 Proc. Bleioxyd. R. fand 69,34.

Herschel giebt ferner an, das Salz schwärze sich schon bei 100°. Es lässt sich indessen im Wasserbade sehr gut trocknen, und als es im Trockenapparate einer allmälig steigenden Temperatur ausgesetzt wurde, bemerkte man erst bei etwa 200° eine dunkle Färbung. Bei der Destillation zeigten sich Schwefel und schweflige Säure, und ein grauer pulvriger Rückstand, bestehend aus Schwefelblei und schwefelsaurem Bleioxyd.

Setzt man ein Bleisalz zu der Auflösung eines alkalischen unterschwefligsauren Salzes, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag bis zu einem gewissen Zeitpunkte vollständig wieder auf. Um aber die hierbei entstehenden Doppelsalze im reinen Zustande zu erhalten, muss man unterschwefligsaures Bleioxyd direct in anderen unterschwefligsauren Salzen auflösen.

Unterschwefligsaures Bleioxyd-Kali. Schüttelt man das frisch gefällte Bleisalz mit einer mässig concentrirten Auflösung des Kalisalzes, so löst sich jenes ziemlich reichlich auf; doch darf man die Temperatur hierbei nicht bis zum Sieden erhöhen, weil sich die Flüssigkeit alsdann

durch Abscheidung von Schwefelblei schwärzt. War sie hinlänglich concentrirt, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer gleichsam coagulirten weissen Masse, welche in einem zusammenhängenden Stücke die ganze Auflösung erfüllt, und von dieser durch Auspressen befreit werden muss. Sie besteht aus höchst feinen seidenglänzenden Nadeln, welche sich dicht aneinander legen, und so eine scheinbar unkrystallinische Masse bilden. Bei der Darstellung dieses und der nachfolgenden Doppelsalze bleibt stets, selbst wenn man das Bleisalz im Ueberschusse anwendet, ein grosser Theil des anderen Salzes unverbunden in der Flüssigkeit zurück.

Es ist bemerkenswerth, dass die Gegenwart des Bleies in einer solchen Auflösung durch Schwefelsäure nicht sogleich angezeigt wird, erst nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel. Auch schwefelsaure Salze bewirken keine Fällung.

Von Wasser wird das unterschwefligsaure Bleioxyd-Kali partiell zerlegt, indem sich unterschwefligsaures Bleioxyd in glänzenden Krystallflittern absondert.

Beioxyd	27,63	28,97	1	30,27
Kali	27,89	26,29	2	25,61
Unterschweflige Säure			3	39,23
Wasser			2	4,89
				100.

Beim Ausschlusse der Luft erhitzt, giebt diess Doppelsalz die Producte seiner Bestandtheile, nämlich Schwefel, schweflige Säure und einen Rückstand (77,39 Proc. des Salzes in einem Versuche), von schwefelsaurem Bleioxyd, Schwefelblei, schwefelsaurem Kali und Schwefelkalium. Die beiden letzteren zieht Wasser aus, indem es gleichzeitig eine Reaction des schwefelsauren Bleioxyds auf das Schwefelkalium bewirkt.

Unterschwefligsaures Bleioxyd-Natron hat ganz die Eigenschaften des vorigen; doch ist die Schwierigkeit, es rein zu erhalten, noch grösser, weil das unterschwefligsaure Natron weniger leicht löslich ist als das Kalisalz. Es wurde deswegen nicht analysirt. (Vergl. Lenz Centralbl. 1841. p. 847).

Unterschwefligsaures Bleioxyd-Ammoniak. Es bildet auf den ersten Anblick flache rechtwinklig vierseitige Tafeln; bei genauerer Untersuchung findet man indessen, dass es rhombische Säulen sind, deren stumpfer Winkel 104° beträgt, die stumpfen Seitenkanten sind gerade abgestumpft, und diese Abstumpfungsflächen bilden die breiten Flächen der Tafel. Sie lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen und leicht in Wasser auf, aber nach wenigen Minuten oder beim Erhitzen trübt sich die Auf-

lösung, indem sich unterschwefligsaures Bleioxyd in krystallinischen Flittern abscheidet, die im letzteren Falle mit Schwefelblei gemengt sind. Schwefelsaure Salze trüben die noch klare Auflösung sogleich nicht.

Bleioxyd	34,45	1	33,26
Ammoniak	9,79	2	10,23
Unterschweflige Säure		3	43,10
Wasser		5	13,41
			100.

Unterschwefligsaurer Bleioxyd-Baryt. Digerirt man beide einfache Salze zusammen mit Wasser, so löst sich nichts auf. Wenn man indessen die Auflösung eines der vorigen Salze mit essigsaurem Baryt vermischt, so entsteht nach einigen Minuten ein schwerer krystallinischer Niederschlag, welcher das verlangte Doppelsalz ist, freilich gemengt mit unterschwefligsaurem Baryt, wie es nach dem vorher angeführten Verhalten jener Doppelsalze zu Wasser sein muss.

Unterschwefligsaurer Bleioxyd-Strontian. Das Bleisalz löst sich im Strontionsalze reichlich auf, aber die Auflösung liess sich nicht zum Krystallisiren bringen. Alkohol schlug sie als eine syrupdicke Flüssigkeit nieder.

Unterschwefligsaurer Bleioxyd-Kalk. Durch Auflösen des Bleisalzes im Kalksalze erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher das Doppelsalz durch Alkohol in krystallinisch-körniger Form abgeschieden wird. Vom Wasser wird es zersetzt, jedoch nur theilweise. Die Auflösung wird von schwefelsauren Salzen nicht gefällt.

Bleioxyd	30,29	1	31,96
Kalkerde	17,00	2	16,32
Unterschweflige Säure		3	41,41
Wasser		4	10,31
			100.

Die Auflösung des unterschwefligsauren Bleioxyd-Kalis fällt die meisten Metallsalze nicht. Mit Quecksilberchlorid erhält man einen weissen Niederschlag; mit essigsaurem Kupferoxyd eine hellgrüne Fällung, welche an der Luft dunkelbraun wird. Diese ist wahrscheinlich ein Doppelsalz von unterschwefliger Säure mit Bleioxyd und Kupferoxydul, wenigstens enthält sie erstere und beide Metalle. Beim Erhitzen giebt es Wasser, schweflige Säure und einen schmelzenden, dann erstarrenden Rückstand, der an der Oberfläche roth erscheint. Die bei der Darstellung dieses Salzes erhaltene Flüssigkeit enthält neben vielem Kupfer auch Blei, und schwärzt sich

beim Erhitzen. Zu Silbersalzen verhält sich das Kali-Doppelsalz gerade wie das einfache Salz.

Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd. H. Rose hat gezeigt, dass der weisse Niederschlag, welchen eine geringe Menge eines unterschwefligsauren Salzes in Quecksilberoxyd-Auflösungen hervorbringt, eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit dem angewandten Quecksilberoxydsalze ist.

Während aber das unterschwefligsaure Quecksilberoxyd für sich nicht darstellbar ist, bildet es mehrere sehr wohl charakterisirte Doppelsalze mit anderen unterschwefligsauren Salzen. Die Kali-, Natron- und Ammoniakverbindung stellt man direct durch Digestion von feinzertheiltem Quecksilberoxyd mit der mässig concentrirten Auflösung des unterschwefligsauren Salzes dar, wobei die Auflösung gewöhnlich unter starker freiwilliger Erwärmung erfolgt. Erhitzt man bis zum Kochen, so entsteht jedoch eine Zersetzung, wobei schwarzes Schwefelquecksilber sich abscheidet, während bei ruhigem Stehen der Auflösungen dieser Doppelsalze der Inhalt gewöhnlich als Zinnober sich absetzt.

Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Kali erhält man, wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, von allen diesen Verbindungen am besten krystallisirt. Die Krystalle erscheinen als feine farblose Prismen; die in Alkohol unlöslich sind, welcher sie aus der wässrigen Auflösung abscheidet. Am Lichte schwärzen sie sich. Ihre Auflösung wird von Jodkalium nicht gefällt. Säuren bewirken nach kurzer Zeit eine Fällung von Schwefel, und später von Zinnober oder schwarzem Schwefelquecksilber, während schweflige Säure frei wird.

Die Analysen gaben:

Quecksilberoxyd	32,02		33,80		32,17	34,72	1	31,36
Kali	24,56	24,91	24,99	24,79	24,92	24,33	2	27,10
Unterschweflige Säure						41,27	3	41,54
						100,32		100,00

Ungeachtet diese Resultate, besonders in Betreff des Kaligehalts, unter einander wenig abweichen, so führen sie doch, wie man sieht, zu keinem einfachen Verhältnisse: Denn die Formel $AgO, S_2O_2 + 2KO, S_2O_2$ fordert nur 31,36 HgO. Man hätte eher einen Ueberschuss an Kali durch beigemengtes Kalisalz erwarten können, obwohl die zur Untersuchung benutzten Proben stets durch Umkrystallisiren gereinigt waren. Dagegen passt der Ausdruck $3 HgO, S_2O_2 + 5 KaO, S_2O_2$, wonach

Quecksilberoxyd	34,53
Kali	21,86
Unterschweflige Säure	40,61
	100.

vorhanden sein müssen, wogegen sich nur einwenden lässt, dass Verbindungen zwischen zusammengesetzten Atomen zweiter Ordnung in dem Verhältnisss 3 : 5 bis jetzt noch nicht vorgekommen sind.

Beim Erhitzen liefert es Schwefel, schweflige Säure, metallisches und Schwefelquecksilber, während schwefelsaures Kali zurück bleibt.

Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Natron liess sich nicht in fester Form darstellen. Alkohol fällt die wässrige Lösung als eine dickflüssige Masse, welche sich beim Stehen unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber zersetzt.

Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak ist viel leichter zersetzbar als das Kalisalz, so dass man die Krystalle, welche denen des Salzes gleichen, nicht ohne Beimengung von Zinnober sammeln kann. Am Lichte wird es schnell grau.

Quecksilberoxyd	23,94	1	23,11
Ammoniak	14,14	4	14,51
Unterschweflige Säure	50,27	5	50,96
Wasser	11,65	6	11,42
	100.		100.

Obwohl die auflöslichen unterschwefligsauren Erdsalze Quecksilberoxyd auflösen (wobei gelbbraune Verbindungen von Quecksilberoxyd mit Erden sich zu bilden scheinen), so glückte es doch nicht, diese leicht zersetzbaren Auflösungen zum Krystallisiren zu bringen.

Eine Auflösung des Kali-Doppelsalzes bewirkt keine Niederschläge in Baryt-, Zink-, Kadmium- und Eisenoxydulsalzen. Bleisalze werden weiss gefällt, Silbersalze anfangs gelb, dann braun; der Niederschlag enthält Quecksilber.

Setzt man unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Kali zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so bleibt sie anfangs klar, trübt sich aber nach kurzer Zeit, und setzt einen schön braunrothen Niederschlag ab. Er wurde mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Beim Kochen mit Wasser schwärzt er sich, indem sich Schwefelkupfer bildet und das Wasser Schwefelsäure aufnimmt. Auch von Chlorwasserstoffsäure wird er dunkler gefärbt. Salpetersäure zersetzt ihn so, dass sich unter Entwicklung von salpetriger Säure eine Kupferoxydauflösung bildet, und ein hellgelbes Pulver zurückbleibt, welches durch Chlorwasserstoff-

säure geschwärzt wird, und sich, wie die Verbindung von Schwefelquecksilber mit salpetersaurem (auch wohl schwefelsaurem) Quecksilberoxyd verhält, und frei von Kupfer ist.

Kali und Ammoniak haben auf das Doppelsalz in der Kälte keine besondere Wirkung; beim Erwärmen wird es geschwärzt, und jene beiden färben sich blau, das Kali jedoch nur schwach.

Die Analyse, nach welcher Hg als Oxydul vorhanden ist, gab:

Unterschweflige Säure	27,51	8	28,07
Kupferoxydul	26,14	5	25,96
Quecksilberoxydul	45,60	3	45,97
Kali	1,02		
	100,27		100,00.

Verhalten von unterschwefligsaurem Kali zu Kupferoxydsalzen. Vermischt man die Auflösung des ersteren mit der von schwefelsaurem oder essigsaurem Kupferoxyd, so färbt sich die Flüssigkeit grün, und es entsteht nach einiger Zeit ein gelber krystallinischer Niederschlag, ein Doppelsalz von unterschwefliger Säure mit Kali und Kupferoxydul. Kocht man ihn mit Wasser, so wird er schwarz und verwandelt sich in Schwefelkupfer, während die Flüssigkeit schweflige und Schwefelsäure, aber keine unterschweflige Säure enthält. Beim Trocknen an der Luft findet diese Zersetzung, obwohl in geringem Grade, gleichfalls Statt; denn das Salz bräunt sich sehr bald. In Wasser ist es schwerlöslich. Beim Erhitzen mit Kalilauge scheidet sich gelbes Kupferoxydulhydrat ab, während das Filtrat mit Säuren die Reaction der unterschwefligen Säure giebt. In der Hitze schwärzt sich das Salz; Wasser zieht dann aus der Masse schwefligsaures Kali aus, welches frei von Schwefelkalium ist.

Kupferoxydul	31,40	1	30,63
Kali	17,86	1	20,26
Unterschweflige Säure	42,07	2	41,38
Wasser	8,67	2	7,73
	100.		100.

Dieses Doppelsalz löst sich in unterschwefligsaurem Kali auf; setzt man Alkohol zu der gesättigten Auflösung, so scheidet sich eine schwere ölige Flüssigkeit ab, welche nach kurzer Zeit zu einem weissen Salze erstarrt.

Diese neue Verbindung ist in Wasser leichter löslich als die vorige, von der sie sich insbesondere dadurch unterscheidet, dass sie beim Kochen mit Wasser unzersetzt bleibt. Fügt man indessen etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu, so scheidet sich Schwefel ab, es wird schweflige Säure frei,

und bald schwärzt sich das Ganze durch niederfallendes Schwefelkupfer. Mit Ammoniak übersättigt, bleibt die Auflösung dieses Doppelsalzes fast ungefärbt, wird aber beim Stehen an der Luft sehr bald blau. Vermischt man sie mit Chlorbaryum, so entsteht ein starker weisser flockiger Niederschlag, der sich in Chlorwasserstoffsäure klar auflöst, ein Beweis, dass das Kali in diesem Doppelsalze durch Baryt und andere Basen ersetzbar ist.

Kupferoxydul	15,41	1	16,48
Kali	31,24	3	32,73
Unterschweflige Säure	46,10	4	44,55
Wasser	7,25	3	6,24
	100.		100.

Bei Anwendung des Natronsalzes sind die Erscheinungen ganz dieselben. Man erhält ein gelbes Doppelsalz, welches nach der Analyse von Lenz (A. a. O.) $= 2\ NaO,\ S_2\ O_2 + 3\ Ca_2O,\ S_2\ O_2 + 5aq.$ ist. Löst man diess in unterschwefligsaurem Natron auf, und fällt mit Alkohol, so erhält man ein weisses Salz, dessen Zusammensetzung aus folgenden Daten hervorgeht.

Kupferoxydul	20,30	1	18,97
Natron	23,93	3	24,95
Unterschweflige Säure	51,13	4	51,28
Wasser	4,64	2	4,80
	100.		100.

(*Pogg. Ann. LVI. S.* 295—323).

Neue Beobachtungen und Vorschläge über Anwendung der Marsh'schen Methode, von Meillet, Fordos & Gélis und Orfila.

Meillet reinigt erst das käufliche Zink dadurch, dass er es in einem Tiegel schmilzt, durch Ausgiessen in möglichst heisses Wasser in grosse Granalien verwandelt, diese dann mit $\frac{1}{4}$ Salpeter abwechselnd geschichtet in einen hessischen Schmelztiegel bringt, mit einer Schicht Salpeter bedeckt, den Tiegel zudeckt und erhitzt, bis eine lebhafte Verpuffung und völlige Schmelzung des Zinks Statt gefunden hat. Er nimmt dann den Tiegel vom Feuer, entfernt die Schlackendecke und giesst das reine Zink in Stangenformen aus. Es ist nicht möglich, in diesem Zink noch eine Spur von Verunreinigung zu entdecken. — Zur Gasentwicklung bedient sich der Verf. einer ein-

fachen, doppelt tubulirten Flasche, deren einer Tubulus durch einen bis zum Boden reichenden Trichter die Einführung der Materialien gestattet, während der andere mit einem gekrümmten Rohre versehen ist, das in einen langen, mit reiner Salpeters. gefüllten Probecylinder mündet. Indem das auf gewöhnliche Weise entwickelte Gas durch die Salpeters. geht, lässt es alles Arsen als Arsensäure zurück. Nach Beendigung des Versuchs verdampft man die Salpeters. zur Trockne, erhitzt den Rückstand, behandelt ihn dann mit destillirtem Wasser und weist durch die bekannten Reagentien die Gegenwart der Arsensäure nach. Antimon giebt bei Anwendung dieser Methode einen unlöslichen Rückstand von Antimonsäure; Tellur würde ebenfalls nach dem Erhitzen des Rückstandes unlösliches Telluroxyd geben; Selensäure ist leicht von Arsensäure zu unterscheiden. Eben so würde die Gegenwart von Eisen, von Zink, von phosphors. Ammoniak sehr leicht zu erkennen sein. (*Journ. de Pharm.* 1841. *p.* 625—627).

Fordos & Gélis machen darauf aufmerksam, dass selbst das reinste Zink*, absichtlich wiederholt nach Meillet mit Salpeter behandelt, bei Behandlung mit concentrirter Schwefels. ein Gas liefert, welches Bleizuckerlösung schwärzt. Diese Entwicklung von Schwefelwasserstoff im Marsh'schen Apparate ist bekanntlich schon mehrfach beobachtet, aber meist einem kleinen Gehalte des Zinks an Schwefelmetall zugeschrieben worden. Die Verf. fanden jedoch nur selten Schwefel im käuflichen gewalzten Zink und der Umstand, dass auch reines Zink die Erscheinung zeigt, beweist, dass die Ursache der Schwefelwasserstoffentwicklung in der Regel vielmehr in einer Reduction der concentr. Schwefelsäure liegt. Die Einleitung des Gases in Silberlösung kann nun natürlich keine zuverlässigen Resultate in Bezug auf die Arsenikbestimmung geben.

Wendet man statt der Schwefels. Salzsäure im Marsh'schen Apparate an, so färbt das Gas Bleizuckerlösung dann nicht, wenn man Salzsäure anwendete, die aus reinen Materialien dargestellt wurde. Bei Anwendung der durch Destillation gereinigten gewöhnlichen käuflichen Salzsäure findet aber ebenfalls Schwärzung Statt und zuweilen in sehr bedeutendem Grade. Weitere Versuche zeigten bald, dass die betreffende Salzsäure allemal schweflige Säure enthielt; bekanntlich eine nicht seltene Verunreinigung der Salzsäure. Im letztern Falle rührte also der Schwefelwasserstoff von der Reduction der schwefligen Säure her. Schwefelsäure, welche schweflige Säure enthält, be-

* Die Verf. bemerken hierbei, dass chemisch-reines Zink von verdünnter Schwefelsäure gar nicht angegriffen werde. Die geringste Beimengung von Blei oder Zinn, ja nur die Berührung mit einem andern Metalle, oder mit einer Auflösung von arseniger Säure, schwefligs. und phosphorigs. Ammoniak bewirke sogleich ein Angreifen durch die Säure.

wirkt natürlich auch im verdünnten Zustande Schwefelwasserstoffentwicklung, reine Schwefelsäure nur im concentrirten.

Verbrennt man in diesen Fällen das Gas auf die bekannte Weise, so werden, wenn kein Arsen und Antimon vorhanden ist, nur gelbe, sehr flüchtige Schwefelflecke entstehen. Ist Arsenik vorhanden, so werden durch die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs die Flecken weit geringer an Zahl und kommen wohl gar nicht. Chevallier hat ja schon gezeigt, dass sich das Arsen, wenn es als Schwefelarsen vorhanden ist, nach Marsh gar nicht entdecken lässt. Die Verf. haben sich von der Richtigkeit dieser Angabe selbst überzeugt. Ist also Schwefelwasserstoff genug vorhanden, um alles in Auflösung vorhandene Arsen in Schwefelarsen zu verwandeln, so werden gar keine Flecken erscheinen. Erscheinen indessen Flecke, so sind sie entweder glänzend gelb und in Ammoniak und Aetzkali löslich, kurz reines Schwefelarsen, oder röthlich bis dunkelroth. Die wahre Natur dieser häufig beobachteten Flecken ist in der Regel verkannt worden; man hat sie häufig der Gegenwart organischer Substanzen zugeschrieben. In den Versuchen von Danger & Flandin liegt jedoch nach den Verf. der wahre Grund in der unvollständigen Verkohlung und der dadurch zurückgehaltenen schwefligen Säure, die dann reducirt wird u. s. w.

Man hat dem phosphorigs. und schwefligs. Ammoniak auch eine grosse Rolle bei Bildung der falschen Arsenikflecken zugetheilt. Die Verf. prüften beide. Phosphorigs. Ammoniak für sich gab im Apparate von Marsh keine Flecken, aber die Flamme des Gases wurde lebhafter. Schwefligs. Ammoniak giebt Veranlassung zu Entwicklung von Schwefelwasserstoff und demgemäss zu Entstehung von Schwefelflecken. Setzt man Terpentinöl allein zur Flüssigkeit, so wird die Flamme leuchtender, aber russend und es bilden sich Kohlenflecke, die zwar in dünnen Schichten spiegeln, aber nicht leicht verkannt werden können. Nimmt man ausser Terpentinöl auch noch die beiden genannten Salze, so bilden sich die Kohlenflecke noch leichter und schneller, und vermischen sich mit etwas Schwefel.

Die falschen Arsenikflecke sind also wesentlich Kohle, durch ihre Nichtflüchtigkeit, Unlöslichkeit in Königswasser und Alkalien leicht zu erkennen.

Flandin & Danger haben die wirkliche Gegenwart von phosphorigs. und schwefligs. Ammoniak in ihren Flecken nirgends bewiesen und es ist daher anzunehmen, dass diese Flecken von der Einwirkung brenzlicher, bei der unvollständigen Verkohlung gebildeter Oele herrührten.

In jedem Falle geht aus diesen Bemerkungen hervor, dass eine Haupt-Bedingung bei Ausführung der Marsh'schen Methode die vollständige Zerstörung der organischen Substanz ist. Diese ist aber nie durch die Verkohlung, sondern nur durch die Einäscherung und am besten durch Salpeter

nach ORFILA zu erreichen. Die Verf. halten jedoch folgende Art, den Salpeter anzuwenden, für die zweckmässigste.

Man löse die organische Substanz in heisser Aetzkalilauge auf, wozu um so mehr Kali erforderlich ist, je mehr trockne feste Substanz der thierische Theil enthält; hierauf sättige man das Kali in der Kälte mit verdünnter Salpetersäure, filtrire den entstandenen Niederschlag ab, verdampfe das Filtrat zur Trockne und werfe die erhaltene gelblichweisse Salzmasse in kleinen Portionen in einen glühenden hessischen Tiegel. Die Verpuffung und Einäscherung geschieht sehr ruhig. Das Product wird mit Schwefels. gekocht, um die letzten Spuren von Salpeters. zu entfernen und dann wie gewöhnlich weiter behandelt. — Wo zu Auflösung der animalischen Substanz sehr viel Aetzkali nöthig war, da kann man zur Sättigung ein Gemenge von Salpeters. und Salzsäure anwenden, um die Bildung von zu viel Salpeter zu vermeiden. (*J. de Pharm.* 1841. *p.* 730—744).

ORFILA hat die zuletzt vorgeschlagene Einäscherungsmethode von FORDOS & GÉLIS einigen prüfenden Versuchen unterworfen. Bekanntlich schreibt ORFILA vor, die in ganz kleine Stückchen geschnittene thierische Substanz mit etwa $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Aetzkali, dem doppelten ihres Gewichts reinem Salpeter und dem 4—7fachen ihres Gewichts destill. Wassers zu mengen, so lange auf 80—90° zu erhitzen, bis die Masse dick geworden ist und dann unter stetem Umrühren bis zur Trockne abzurauchen. Die Masse wird in einem dunkelrothglühenden Tiegel verpufft und die geschmolzene Masse in eine trockne heisse Porzellanschale ausgegossen. Darauf zersetzt man die Salzmasse durch conc. Schwefels. (wozu nicht ganz das Gewicht der angewendeten org. Substanz erforderlich ist) und verfährt weiter wie bekannt. — ORFILA hat nun Hunde mit 15 Centigr. arseniger Säure vergiftet und von der Lebersubstanz gleiche Theile nach dem oben beschriebenen Verfahren und nach F. & G. behandelt. Er erhielt in 3 Versuchen jedesmal nach seinem Verfahren reichliche und deutliche Arsenikflecken, nach F. & G. aber nur wenige und gelbliche. Die durch Salpeters. aus der alkalischen Lösung gefällte organische Substanz betrug nicht über $\frac{1}{4}$ der angewendeten. Es scheint, als ob die Menge des Salpeters nach F. & G. doch unzureichend sei, daher die nicht ganz verbrannte organische Substanz die arsenige Säure z. Th. zu Metall reducire, welches sich verflüchtigt und dadurch der weitern Untersuchung entzogen wird.

Der Verf. hat auch die kürzlich von PETTENKOFER vorgeschlagene Methode einer Prüfung unterworfen. PETTENKOFER behandelt nämlich 350 Grm. thierischer Substanz mit 8 Gr. Aetzkali und destill. Wasser; filtrirt, wenn der grösste Theil aufgelöst ist, durch ein Leinentuch, fällt das Filtrat durch Salzsäure, filtrirt durch Fliesspapier, fällt das Filtrat abermals durch Gerb

stoff, filtrirt wieder, dampft das Filtrat auf 150 Gr. ein und bringt es nun in den Gasentwicklungsapparat. ORFILA fand bei seinen Versuchen, dass durch die angegebene Menge von Aetzkali der Arsengehalt einer Leber z. B. nicht vollständig ausgezogen werde, wenn man nicht 2 Stunden lang koche — wobei aber ein grosser Theil der organischen Substanz aufgelöst wird; dass man zu hinreichend vollständiger Abscheidung der organischen Substanz grosse Quantitäten Salzsäure und Gerbstoff verbrauchen müsse (was nach ORFILA, der eben der Anwendung von Salzsäure in grosser Menge wegen auch DEVERGIE'S Methode verwirft, allein zu Verwerfung der Methode hinreicht); dass dann allerdings die Flüssigkeit nicht schäume — was sie jedoch sehr bedeutend thut, wenn man die organische Substanz unvollständig gefällt hat; dass endlich die Methode von P. anfangs sehr deutliche Arsenikflecken gebe, die aber später gelb werden. *(Ann. d'Hyg. publ. XXVIII. p. 73—84).*

Kleinere Mittheilung.

Flüssigkeit der *Spina bifida.* LANDERER fand in einer solchen, durch Punktion entleerten, klaren, geruchlosen, ganz schwach alkalischen, schäumenden, beim Kochen unter geringer Ammoniakentwickelung einige Flocken abscheidenden Flüssigkeit von 1,005 spec. Gewicht Eiweiss, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, und Spuren von milchs. und phosphors. Natron und Ammoniak. *(B. R. XXV. p. 235).*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

1. October 1842. №. 42.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Neuere Beiträge zur Agriculturchemie, von Boussingault und Payen.

Wir lassen unter diesem Titel jetzt die Hauptresultate einer Reihe dreier Arbeiten folgen, deren beide erste noch von Boussingault allein herrühren, und die, sich unmittelbar an die früheren Arbeiten B's in demselben Fache anschliessend, besonders in sofern wichtig sind, als sie die neuerdings von Liebig ausgesprochenen Ansichten, wenigstens im Allgemeinen und soweit, als sie schon früher und auch ganz deutlich wieder in diesen Arbeiten von B. ausgesprochen wurden, bestätigen. Auch an sich sind sie schon bedeutend dadurch, dass sie viele Analysen von Stoffen darbieten, die bisher theils gar nicht, oder nach unvollkommenen Methoden (z. B. von Einhof) analysirt worden waren. Unserm speciellen Zwecke gemäss können wir allerdings, mit alleiniger Berücksichtigung des analytischen, auf Alles das nicht näher eingehen, was der Verf. über Fruchtwechsel und Düngung im Allgemeinen sagt. Meist sind es historische Entwicklungen, die sich in deutschen Werken besser finden, theils nur weitere Ausführungen der Grundansichten des Verf., welche wir hier mit kurzen Worten wiederholen wollen:

Die Pflanze nimmt ihre Nahrung theils aus der Luft, theils aus dem Boden — aus letzterem nur in sofern er (abgesehen von den nöthigen Salzen) Stoffe enthält, welche der Zersetzung in gasartige oder auflösliche Producte fähig sind; diese zersetzbaren Stoffe sind theils Reste von Pflanzen (*résidus des récoltes*), theils Dünger. Man kann sie füglich unter Dünger

in einer allgemeinen Bedeutung zusammenfassen. Das Maass der nährenden Kraft eines Düngers (in statischer Beziehung) ist der Stickstoffgehalt. Nicht als ob die Ammoniaksalze, welche durch Zersetzung desselben entstehen, allein wichtig für Ernährung der Pflanzen seien, sondern auch darum, weil eine organische Substanz in der Regel um so zersetzbarer ist, je mehr sie Stickstoff enthält, weil also auch der Kohlenstoff und Wasserstoff stickstoffreicher Körper leichter und schneller in die für die Pflanze assimilirbare Form übergehen. Unter zwei sonst gleichen Düngerarten ist aber offenbar die leichter zersetzbare die kräftigere. Von solchen Düngerarten, die nur die Darbietung gewisser Salze u. s. w. bezwecken, ist hier abzusehen. Der Hauptgrundsatz der Statik des Ackerbaues ist nun natürlich der: Man darf und kann in einem gewissen Zeitraume dem Boden nicht mehr entziehen, als der Gewichtsüberschuss trockner organischer Substanz in den geernteten Producten über den Gehalt an organischer Substanz in dem verwendeten Dünger beträgt, versteht sich, Dünger in der weitesten Bedeutung genommen. Dieser Ueberschuss hängt nun offenbar von Dem ab, was aus der Luft absorbirt wurde, und es kommt also darauf an, das Land so zu bebauen, dass die Gewächse in möglichst kurzer Zeit möglichst viel aus der Luft aufnehmen, und zwar in einer Form, die pecuniär die vortheilhafteste ist. Der Fruchtwechsel in vernünftiger Ausführung realisirt diess am besten. Aber der obige Satz enthält die Andeutung der äussersten Grenze dessen, was sich erreichen lässt, und mehr darf man daher von keinem System erwarten, wenn es auf die Dauer sich bewähren soll. Man hat danach voreilige Versprechungen zu beurtheilen. Wenn man die Kartoffeln erst destillirt und die Schlempe verfüttert, wenn man Runkelrüben zu Zucker verarbeitet und die Rückstände verfüttert, so sind Alkohol und Zucker gewiss Producte, die häufig mehr werth sind, als das, was sich bei anderer Verwendung hätte erzielen lassen — aber sie sind nicht reine Zuschüsse, da nothwendig ein Aequivalent an dem producirten Futter abzuziehen, also der Viehstand zu vermindern oder der Wiesenbau zu vermehren ist. Wenn demnach hier und da die Einführung der Rübenzuckerfabrikation eine Vermehrung des Viehstandes möglich gemacht hat, so lag diess daran, dass die Einführung des Rübenbaues nicht ohne Einführung eines passenden Fruchtwechsels, also ohne reelle Verbesserung des ganzen Wirthschaftsbetriebes geschehen konnte.

Worin die allgemein bekannte Thatsache ihren Grund hat, dass dieselbe Frucht nicht mehrere Jahre hintereinander auf demselben Boden wachsen kann, ohne den Ertrag zu schmälern, ist bekanntlich noch nicht erörtert, und alle darüber aufgestellten Erklärungen halten nicht Stich. Man hat auch diesen Satz häufig viel zu sehr übertrieben. Da es kaum möglich sein wird, auf analytischem Wege das hier noch herrschende Dunkel völlig zu zer-

streuen, so muss man sich zunächst an nähere Begründung der oben angegebenen allgemeinen Regel halten und daher für jedes Wechselsystem im Ganzen nachweisen, wie viel organische Substanz im Ueberschusse dadurch erzeugt, wie viel also durch dasselbe aus der Atmosphäre absorbirt wird. Der Verf. hat diess in den vorliegenden Arbeiten zunächst für die in Bechelbronn eingeführten Wechselsysteme ausgeführt. Eine zweite, umfassende Arbeit soll das, was hier im Ganzen nachgewiesen wurde, speciell für jede einzelne Pflanze ausführen.

Zu Beantwortung der vorliegenden Frage musste man kennen: 1) die elementare Zusammensetzung und den Wassergehalt der geernteten Producte; 2) die Quantität derselben; 3) die elementare Zusammensetzung und den Wassergehalt des Düngers; 4) die verwendete Quantität desselben; 5) die elementare Zusammensetzung und den Wassergehalt der Theile, welche die verschiedenen Culturpflanzen dem Boden lassen, z. B. Stoppeln, Kartoffelkraut u. s. w.; 6) die Quantität der letzteren.

Elementaranalysen der landwirthschaftlichen Producte zu Bechelbronn;

Name der Substanz.	*Wassergehalt in p. c.*	*Zusammensetzung im trocknen Zustande, bei 110°.*				
		C.	H.	O.	N.	Asche.
Weizen	14,5	46,1	5,8	43,4	2,0	2,4
Roggen	16,6	46,2	5,6	44,2	1,7	2,3
Hafer	20,8	50,7	6,4	36,7	2,2	4,0
Weizenstroh	26,0	48,4	5,3	38,9	0,4	7,0
Roggenstroh	18,7	49,9	5,6	40,6	0,3	3,6
Haferstroh	28,7	50,1	5,4	39,0	0,4	5,1
Kartoffeln	75,9	44,0	5,8	44,7	1,5	4,0
Runkelrüben	87,8	42,8	5,8	43,4	1,7	6,3
Kohlrüben	92,5	42,9	5,5	42,3	1,7	7,6
Topinamburs	79,2	43,3	5,8	43,3	1,6	6,0
Erbsen	8,6	46,5	6,2	40,0	4,2	3,1
Erbsenstroh	11,8	45,8	5,0	35,6	2,3	11,3
Kleeheu	21,0	47,4	5,0	37,8	2,1	7,7
Topinamburstengel.	12,9	45,7	5,4	45,7	0,4	2,8

Elementaranalysen des Düngers zu Bechelbronn:*

	Wasser.	C.	H.	O.	N.	Asche.
1)	79,6	32,4	3,8	25,8	1,7	36,3
2)	77,8	32,5	4,1	26,0	1,7	35,7

* Stalldünger von 30 Pferden, 30 St. Rindvieh u. 12—20 Schweinen, in Haufen ausgegohren, halb zersetzt, so dass das Stroh noch weich u. fasrig ist.

	Wasser.	C.	H.	O.	N.	Asche.
3)	80,4	38,7	4,5	28,7	1,7	26,4
4)		36,4	4,0	19,1	2,4	38,1
5)		40,0	4,3	27,6	2,4	25,7
6)		34,5	4,3	27,7	2,0	31,5
Mittel	79,3	35,8	4,2	25,8	2,0	32,2

Elementaranalysen der Pflanzenrückstände.

	Wassergehalt.		Zusammensetzung im entwässerten Zustande b. 110°.				
	Im grünen	im lufttrocknen Zustande	C.	H.	O.	N.	Asche.
Kartoffelkraut	79,4	30,0	44,8	5,1	30,0	2,3	17,8
Runkelrübenblätter	88,0	7,1	38,1	5,1	30,8	4,5	21,5
Weizenstoppel	26,0		48,4	5,3	38,9	0,4	7,0
Kleewurzeln		22,65	43,4	5,3	36,9	1,8	12,6
Haferstoppel		28,7	50,1	5,4	39,0	0,4	5,1

Sämmtliche Elementaranalysen wurden mit chlors. Kali angestellt. Die folgenden Tabellen enthalten nun die statischen Ergebnisse für die verschiedenen in Bechelbronn angewendeten Wechselsysteme oder Turnus.

Erster Turnus.

Jahre	Producte.	Gewicht per Hectare. Kil.	Im trocknen Zustande. Kil.	C. Kil.	H.	O.	N.	Erden u. Salze.
1.	Kartoffeln	12800	3085	1357,4	178,9	1379,0	46,3	123,4
2.	Weizen	1343	1148	529,3	66,6	498,2	26,4	27,5
	Weizenstroh	3052	2258	1093,0	119,7	878,2	9,0	158,1
3.	Kleeheu	5100	4029	1909,7	201,5	1523,0	84,6	310,2
4.	Weizen	1659	1418	653,8	82,2	615,4	32,6	34,0
	Weizenstroh	3770	2790	1350,4	147,8	1085,3	11,2	195.3
	Kohlrüben	9550	716	307,2	39,3	302,9	12,2	54,4
5.	Hafer	1344	1064	539,5	68,0	390,5	23,3	42,6
	Haferstroh.	1800	1283	642,8	69,3	500,4	5,1	65,4
	Summa	40418	17791	8383,1	973,3	7172,9	250,7	1010,9
	Dünger	49086	10161	3637.6	426,8	2621,5	203,2	3271,9
	Differenz.		+ 7630	+4745,5	+546,5	+5551,4	+ 47,5	— 2261,0

Zweiter Turnus.

Jahr.	Producte.	Gewicht per Hect.	Im trocknen Zust.	C.	H.	O.	N.	Erden u. Salze.
1.	Runkelrüben	26000	3172	1357,7	184,0	1376,7	53,9	199,8
2.	Weizen	1185	1013	467,0	58,8	439,6	23,3	24,3
	Weizenstroh	2693	1993	964,0	105,6	775,3	8,0	139,5
3.	Kleeheu	5100	4029	1909,7	201,5	1523,0	84,6	310,2
4.	Weizen	1659	1418	653,8	82,2	615,4	32,6	34,0
	Weizenstroh	3770	2790	1350,4	147,8	1085,3	11,2	195,3
	Kohlrüben	9550	716	307,2	39,3	302,9	12,2	54,4
5.	Hafer	1344	1064	539,5	68,0	390,5	23,3	42,6
	Haferstroh	1800	1283	642,8	69,3	500,4	5,1	65,4
	Summa	53101	17478	8192,7	956,5	7009,0	254,2	1065,5
	Dünger	49086	10161	3637,6	426,8	2621,5	203,2	3271,9
	Differenz.		+ 7317	+ 4555,1	+ 529,7	+ 4387,5	+ 51,0	— 2206,4

Dritter Turnus.

Jahre	Producte.	Gewicht per Hect.	Im trocknen Zust.	C.	H.	O.	N.	Erden u. Salze.
1.	Kartoffeln	12800	3085	1357,4	178,9	1379,0	46,3	123,4
2.	Weizen	1343	1148	529,3	66,6	498,2	26,4	27,5
	Weizenstroh	3052	2258	1093,0	119,7	878,2	9,0	158,1
3.	Kleeheu	5100	4029	1909,7	201,5	1523,0	84,6	310,2
4.	Weizen	1659	1418	653,8	82,2	615,4	32,6	34,0
	Weizenstroh	3770	2790	1350,4	147,8	1085,3	11,2	195,3
	Kohlrüben	9550	716	307,2	39,3	302,9	12,2	54,4
5.	Erbsen, gedüngt	1092	998	464,1	61,9	399,2	41,9	30,9
	Erbsenstroh	2790	2461	1127,3	123,0	876,1	56,6	278,1
6.	Roggen	1679	1394	644,0	78,1	616,1	23,7	32,1
	Roggenstroh	3731	3033	1513,5	169,8	1231,4	9,1	109,2
	Summa	46566	23330	10949,7	1268,8	9404,8	353,6	1353,2
	Dünger	58900	12192	4364,2	512,2	3145,5	243,8	3925,8
	Differenz		+ 11138	+ 6585,5	+ 756,6	+ 6259,3	+ 109,8	— 2572,6

Dreifelderwirthschaft.

Jahre	Producte.	Gewicht per Hect.	Im trocknen Zust.	C.	H.	O.	N.	Erden u. Salze.
1.	Brache, gedüngt							
2. 3.	Weizen	3318	2836	1037,4	164,5	1230,8	65,2	68,1
	Weizenstoh	7500	5550	2686,2	294,2	2159,0	22,2	388,5
	Summa	10818	8386	3993,6	458,7	3389,8	87,4	456,6
	Dünger	20000	4140	1482,1	173,9	1068,1	82,8	1333,1
	Differenz		+ 4246	+ 2511,5	+ 284,8	+ 2321,7	+ 4,6	— 876,5

Fortwährende Topinamburscultur.

Producte	Gewicht per Hectare.	Im trocknen Zustande.	C.	H.	O.	N.	Erden u. Salze.
Tobinamburs	52880	11000	4763,0	638,0	4763,0	176,0	660,0
Stengel	28200	24542	11224,7	1326,3	11224,7	98,2	687,2
Summa	81080	35562	15987,7	1964,3	15987,7	274,2	1257,2
Dünger	45450	9408	3368,1	395,1	2427,3	188,2	3029,3
Differenz		+ 26154	+ 12619,6	+ 1569,2	+ 13560,4	+ 86,0	— 1682,1

Uebersicht.

Wirthschaftssystem.	Trockner Dünger per Hect. und Jahr.	Sticksto darin	Trockne Ernte per hect.	Stickstoff darin	Gewinn an org. Substanz.	Gewinn an Stickstoff.
Erster Turnus	2032	40,6	3558	50,1	1526	9,5
Zweiter Turnus	2032	40,6	3495	50,8	1463	10,2
Dritter Turnus	2032	40,6	3888	58,9	1856	18,4
Dreifelder	1360	25,8	2756	29,1	1435	3,3
Topinamburs	4704	94,1	17781	137,1	13087	43,0

Uebersicht der im Boden bleibenden Rückstände.

Erntefrucht.	Prod. per Hect.	Bei 110° getrocknet	Rückstände.	Gewicht per Hect.	Im trocknen Zustande.	C.	H.	O.	N.	Erden u. Salze.
Kartoffeln	12400	2988	Kraut	2870	687	307,9	35,1	206,2	15,8	122,3
Runkelrüben	14921	1820	Blätter	10472	1167	444,6	59,5	359,5	52,5	250,9
Weizen (2 E.)	2344	2004	Stoppeln	1400	1036	501,4	55,0	402,8	4,2	72,6
Kleeheu	2500	1975	Wurzeln	2000	1547	671,4	82,0	570,8	27,9	194,9
Hafer	2031	1608	Stoppeln	912	650	325,7	35,1	253,5	2,6	33,1
Summa	34196	10395		17654	5087	2251,0	266,7	1792,8	103,0	673,8
Angew. Dünger	49086		Trock. Düng.		10161	3637,6	426,8	2621,5	203,2	3271,9

Aus dieser letzten Tabelle ergiebt sich die grosse Wichtigkeit der Ernterückstände von selbst; sie geben dem Boden ungefähr d. Hälfte dessen, was er im gesammten Dünger erhält (*A. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. I. p.* 208—246. *II. p.* 308—318).

Die letzte der aufzuführenden Abhandlungen enthält eine von B. in Gemeinschaft mit PAYEN ausgeführte Untersuchung der Düngerarten, in welcher, dem früher ausgesprochnen Satze gemäss, die Bestimmung des Stickstoffgehalts und des davon abhängenden praktischen Aequivalents die Hauptsache ist. Man wird es kaum billigen können, dass die Verf. dieses Verfahren selbst auf die anorganischen sogenannten Düngungen, welche nur zufällig kleine Mengen organischer Substanz enthalten, ausgedehnt haben. Die Wirkung dieser Mittel, so wesentlich sie unter besonderen Umständen die physikalische und chemische Beschaffenheit des Bodens verbessern, oder auch zu leichterer Zersetzung des gleichzeitig angewendeten animalischen Düngers beitragen, ist doch offenbar eine so ganz andre, dass sich ihr Werth nicht nach dem geringen, oft ganz fehlenden Stickstoffgehalte beurtheilen lässt. In Bezug auf diese hat also die Tabelle, welche wir zunächst folgen lassen, zunächst nur den Werth, zu zeigen, in wie weit auch durch sie organische Substanz in den Boden gebracht werden kann. Es bedarf übrigens kaum der Erwähnung, dass selbst für die eigentlichen Düngerarten die alleinige Beurtheilung nach dem Stickstoffgehalte immer einseitig bleibt, so viel Richtiges den früher angeführten Betrachtungen zu Grunde liegen mag.

No.	Name der Substanz.	Wassergehalt	Stickstoffgehalt		Relativer Werth *.	
			trocken.	feucht.	trocken.	feucht.
1.	Gewöhnl. Stallmist.	79,3	1,95	0,40	100	100
2.	Erbsenstroh	8,5	1,95	1,79	100	447,5
3.	Hirsestroh	19,0	0,96	0,78	49	195
4.	Heidekornstroh	11,6	0,54	0,48	27	120
5.	Linsenstroh	9,2	1,12	1,01	57	250
6.	Weizenstroh	19,3	0,30	0,24	15	60
7.	dito. alt	5,3	0,53	0,49	27,1	122,5
8.	dito unterer Theil	5,3	0,43	0,41	22	102,5
9.	dito. oberer Theil, inclus. Aehren.	9,4	1,42	1,33	72,82	332,5
10.	Roggenstroh	12,2	0,20	0,17	10	42,5
11.	dito.	12,6	0,50	0,42	25,6	105
12.	Haferstroh	21,0	0,36	0,28	18	70
13.	Gerstenstroh	11,0	0 26	0,23	13	57,5
14.	Weizenkleie	7,6	0,94	0,85	48	212,5
15.	Tr. Topinamburstgl.	12,9	0,43	0,37	22	92,5

* Die praktischen Aequivalente stehen im umgekehrten Verhältnisse dieser Werthzahlen. Um sie, ebenfalls für Stallmist = 100, zu finden, braucht man nur mit der Werthzahl in 10000 zu dividiren. So ist also das prakt. Aequiv.

No.	Name der Substanz.	Wassergehalt	Stickstoffgehalt		Relativer Werth.	
			trocken.	feucht.	trocken.	feucht.
16.	Madiakraut	14,3	0,6	0,57	33	142,5
17.	Gras von einer natürlichen Wiese	87,5	4,29	0,53	220	132,5
18.	Geniste	10,4	1,37	1,22	70	305
19.	Grüne Runkelrübenblätter	88,9	4,50	0,50	230	125
20.	Kartoffelkraut	76,0	2,30	0,55	117	137,5
21.	Lufttr. Heidekraut	7,0	1,96	1,74	97	435
22.	*Fucus digitatus*	39,2	1,41	0,86	72	215
23.	dito.	40,0	1,58	0,95	81	237,5
24.	*Fucus saccharinus*, lufttrocken	40,0	2,29	1,38	117	345
25.	dito, frisch	75,5	—	0,54	—	135
26.	Gerstenkeime (*Touraillons*)	6,0	4,90	4,51	251	1127,5
27.	Kleewurzeln, lufttr.	9,7	1,77	1,61	90	402,5
28.	Leinölkuchen	13,4	6,00	5,20	307	1300
29.	Rübölkuchen	10,5	5,50	4,92	282	1230
30.	Oelkuchen von Erdnüssen	6,6	8,89	8,33	455	2082,5
31.	dito von Madia	11,2	5,70	5,06	292	1265
32.	Mohrrübenblätter	70,9	2,94	0,85	150	212,5
33.	Rückstände von der Unschlittreinigung mittels Sägespänen	10,0	3,92	3,54	201	885
34.	dito v. d. Thranreinig.	7,67	0,58	0,54	30	135
35.	Weisse Lupinenkörner, abgekocht u. getrocknet	10,5	4,35	3,49	223	872,5
36.	Weintrestern	48,2	3,31	1,71	169	427,5
37.	dito.	—	3,56	1,83	182	457,5
38.	Runkelrübenmark, lufttrocken	9,3	1,26	1,14	64	285
39.	dito, frisch	70	—	0,378	64	85
40.	Kartoffelmark, ausgepresst	73,0	1,95	0,526	100	131,5
41.	Kartoffelsaft, nach 4stündigem Absetzen	95,4	8,28	0,376	424,6	84

für Erbsenstroh, ungetrocknet, = 22,3, d. h. 22,3 Th. Erbsenstroh enthalten eben so viel Stickstoff, als 100 Stallmist, beide ungetrocknet. D. Red.

No.	Name der Substanz.	Wassergehalt	Stickstoffgehalt		Relativer Werth.	
			trocken.	feucht.	trocken.	feucht.
42.	Stärkefabrikenabfluss, m. 4 Vol. W.	9,15	8,28	0,070	424,6	17,5
43.	dito, mit 5 Vol. W.	99,25	8,28	0,062	424,6	15,5
44.	Stärkefabrikenabsatz abgetropft	80	1,81	0,36	92	90
45.	dito, lufttrocken	15	1,81	1,538	92	384,5
46.	Wasser der Mistreservoirs	99,6	1,54	0,059	78	14,75
47.	Acaciensägespäne, lufttrocken.	25	0,38	0,29	19	72,5
48.	dito.	25	0,31	0,23	15	57,5
49.	Fichtenholzspäne	24	0,22	0,16	11	40
50.	dito.	24	0,31	0,23	15	57,5
51.	Eichenholzspäne	26,0	0,72	0,54	36	135
52.	Fester Kuhdünger	85,9	2,30	0,32	117	80
53.	Urin der Kühe	88,3	3,80	0,44	194	110
54.	gemischt. Kuhdünger	84,3	2,59	0,41	132	102,5
55.	fester Pferdedünger	75,3	2,21	0,55	113	137,5
56.	Pferdeharn	79,1	12,50	2,61	641	652,5
57.	gemischter Pferdedünger	75,4	3,02	0,74	154	185
58.	dito von Schweinen	81,4	3,37	0,63	172	157,5
59.	dito von Schafen	63,0	2,99	1,11	153	277,5
60.	dito von Ziegen	46,0	3,93	2,16	201	540
61.	Taubenmist	9,6	9,02	8,30	462	2075
62.	flüss. Flamändermist	—	—	0,19	—	47,5
63.	dito.	—	—	0,22	—	55
64.	Poudrette von Belloni	12,5	4,40	3,85	225	962,5
65.	dito von Montfaucon	41,4	2,67	1,56	137	390
66.	Austerschalen	17,9	0,40	0,32	20	80
67.	Goëmon (Algen), gebrannt	3,8	0,40	0,38	20	95
68.	Steinkohlenru	15,6	1,59	1,35	81	337,5
69.	Holzruss	5,6	1,31	1,15	67	287,5
70.	Schlamm aus d. Morlaixbache	3,7	0,42	0,40	21	100
71.	Trez (Seesand) von der Rhede v. Roscoff	0,5	0,14	0,13	7	32,5
72.	Merl (Seesand)	1,038	0,517	0,512	26,5	128
73.	Asche a. d. Picardie	9,2	0,71	0,65	36	162,5
74.	lufttrocknes Muskelfleisch	8,5	14,25	13,04	730	3260,0

No.	Name der Substanz.	Wassergehalt	Stickstoffgehalt		Relativer Werth.	
			trocken.	feucht.	trocken.	feucht.
75.	Stockfischlake	88	10,86	6,70	557,0	1675,0
76.	Ausgewaschner, getrockn. Stockfisch	10	18,74	16,86	961	4215,0
77.	trocknes Blut, noch auflöslich	21,43	15,503	12,18	795	3045,0
78.	Flüssiges Blut der Abdeckereien	81,01	—	2,945	795	736
79.	dito von Pferden	82,5	—	2,712	795	580
80.	Coagulirtes u. ausgepresstes Blut	73,45	17	4,514	871	1128,5
81.	Blut, getrocknet und unlöslich	12,5	17	14,875	871	3719,0
82.	Federn	12,9	17,61	14,34	903	3835,0
83.	Schmutz aus d. Haaren der Ochsen	8,9	15,12	13,78	775	3445,0
84.	Wollne Lumpen	11,28	20,26	17,978	1038,9	4494,7
85.	Hornspäne	9,0	15,78	14,36	809	3590
86.	Maikäfer	77	13,93	3,204	714,4	801
87.	durch Schmelzen von Fett befreite Knochen, lufttrocken	7,49	7,58	7,016	388	1754
88.	dito, frisch	30	—	5,306	—	1326,5
89.	Noch fettige Knochen	8	—	6,215	—	1553,75
90.	Rückstand von Bereitung des Knochenleims	42,0	0,912	0,528	46,7	133
91.	Rückstände von Bereitung des Leims aus Sehnen und Haut (*Marc de colle*)	33,61	5,625	3,734	288,4	933,5
92.	Talggrieben, Rückstände vom Talgschmelzen	8,18	12,934	11,875	663,2	2968,75
93.	Knochenschwarz der Raffinerien	47,7	2,04	1,06	104	265
94.	*Noir animalisé*, 11 Monate alt	44,6	1,96	1,09	100. 5	272,5
95.	dito, frisch	42	2,958	1,242	151,6	310,5

Dieser Tabelle sind nur wenige erläuternde Bemerkungen hinzuzufügen.

No. 1. Hier ist der gewöhnliche, aus Pferde- und Hornviehexcrementen und Streu gemischte Dünger zu verstehen, dessen Zusammensetzung freilich keine ganz constante sein kann.

No. 2—14. Der Stickstoffgehalt des Strohes ist, wie man sieht, sehr verschieden; indessen enthält es durchgängig, eben so wie die auch als Streu benutzten Stoffe No. 15, 16, 18, 21, weniger Stickstoff im trocknen Zustande als No. 1, und das schwerer zersetzbare Pflanzengewebe waltet vor; indem man also diese Körper theils durch Benutzung als Streu, theils indem sie verfüttert und zum Theil unverdaut wieder entleert werden, so zu sagen animalisirt, bewirkt man eben die zweckmässigste Vereinigung und Ausgleichung entgegengesetzter Eigenschaften. Bekannt ist, dass solcher Dünger im Anfange kräftiger wirkt, aber immer ärmer wird.

No. 17, 19, 20, 32. Man sieht, dass die grünen Düngungen in der That reicher an Stickstoff sind, als der Mist. In hohem Grade stickstoffreich sind die Malzkeime der Brauereien No. 26.

No. 67. Unter dem Namen Goëmon versteht man in der Bretagne Seealgen, welche in grossen Massen gesammelt, getrocknet und als Brennmaterial benutzt werden. Die Asche, aus der man auch Soda gewinnen kann, dient dann als Düngung.

No. 35. Nur in Toscana angewendet.

No. 28—31, 36—46 sind längst bekannte und ihrem Werthe nach erkannte Düngungsmittel.

No. 52—63 bedürfen keiner Erläuterung, ebenso No. 77—81. Federn, Hornspäne, Wolle und Haare bieten die vorzüglichsten Düngmittel dar, wie auch grösstentheils schon anerkannt ist, ihnen steht fast nur verdorbener Stockfisch (No. 76), trocknes Muskelfleisch (No. 74), trocknes Blut (No. 77, 81) und Talggrieben (No. 92) gleich. Alle diese Dinge werden schon angewendet, aber natürlich immer nur in beschränktem Maassstabe. Sie zersetzen sich sehr schnell, sind daher, wie man zu sagen pflegt, hitzig, d. h. ihre Zersetzung eilt der Entwicklung der Pflanzen voraus.

Weniger stickstoffreich zeigen sich die sonst auch sehr gerühmten Rückstände der Leimfabriken und die Knochen No. 87—1754. Auch die neuerdings zur Verwendung als Dünger vorgeschlagenen Maikäfer (No. 86), haben in frischem Zustande einen weit geringern Werth, als die zuletzt genannten Dinge.

No. 64. 65. Unter Poudrette sind die eingetrockneten Rückstände und Absätze aus den Bassins zu verstehen, in welcher man die aus den Latrinen geräumten Excremente ablagert. Unter Flamänder Mist (No. 62) versteht der Verf. den Inhalt der Latrinen selbst.

Merl und Trez sind locale Namen für den schleimigen Sand des Meeresgrundes an der Küste, der in der Bretagne als Düngung verwendet wird; er enthält viel Korallenbruchstücke u. s. w., giebt auch in der Hitze Ammoniak aus. *Cendres noires de la Picardie* (No. 73) sind zerfallene, schwefelkieshaltige, bituminöse Schiefer.

Noir animalisé ist eine Nachahmung des gebrauchten Knochenschwarzes der Raffinerien; man calcinirt bituminöse Kalke und Mergel, bis sie schwarz werden, mengt sie dann mit Urin, Excrementen, Blut u. s. w. in verschiedenen Verhältnissen und trocknet das Pulver. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. III. p.* 71 — 108.)

Ueber die Einsammlungszeit einiger Wurzeln, von NENTWICH.

Um, nach BUCHNER'S Aufforderung, vergleichende Untersuchungen über die Güte verschiedener officineller Pflanzen zu verschiedenen Einsammlungszeiten, möglichst kurz anzustellen, bediente sich der Verf. folgender, die speciellen Bestandtheile allerdings nicht berücksichtigender Methode:

Er reinigte die frisch gegrabene Wurzel nur mit einer Bürste trocken von anhängender Erde, trocknete dann eine bestimmte Menge an der Luft, ermittelte den Gewichtsverlust, kochte hierauf die trockne Wurzel mehrmals mit Wasser aus, verdampfte die vereinigten Auszüge bis zu 4 Unzen, klärte mit Eiweiss, filtrirte, wusch mit destill. Wasser nach, engte das klare Filtrat auf 3 Unzen ein und bestimmte dann nach dem Erkalten das spec. Gewicht der Flüssigkeit.

Bis jetzt wurden *Rad. Taraxaci, Bardanae, Saponariae* u. *Cichorei* untersucht und folgende Resultate erlangt:

Name der Wurzel.	Angewendete Menge.	Lufttrockner Rückstand.	Zur Extraction verwendete trockne Wurzel.	Spec. Gew. des auf 3 Unzen verdampften geklärten Auszugs.
Rad. Taraxaci, im Herbst.	12 Unzen	℥ ʒ Gr. 3 2 52	2 Unzen	1,120
Rad. Taraxaci, i. Frühjahr.	12 -	2 4 12	2 -	1,095

Name der Wurzel.	Angewendete Menge.	Lufttrockner Rückstand.	Zur Extraction verwendete trockne Wurzel.	Spec. Gew. des auf 3 Unzen verdampften geklärten Auszugs.
		℥ ʒ Gr.		
Rad. Bardanae, i. Herbst.	12 Unzen	3 2 36	2 Unzen	1,147
Rad. Bardanae, im Frühj.	12 -	2 — —	2 -	1,062
Rad. Saponariae, i. Herbst.	6 -	2 — 56	1 -	1,044
Rad. Saponariae, i. Frühj.	6 -	1 5 3	1 -	1,032
Rad. Cichorei im Herbst.	6 -	1 5 39	1 -	1,080
Rad. Cichorei im Frühjahr.	6 -	1 2 8	1 -	1,040

(*Weitenweber's neue Beiträge* 1842. *p.* 128—131).

Kleinere Mittheilung.

Pferdedarmsteine sind auch von KABLIK untersucht und lediglich aus phosphors. Ammoniak-Magnesia und thier. Substanz, ohne Spur von Kalksalzen, zusammengesetzt gefunden worden. (*Weitenweber's neue Beiträge* 1842. *p.* 207—210).

ihrer Doctrinen. Von den ältesten Zeiten bis zum Schlusse des achtzehnten Jahrhunderts. gr. Fol. 1822. 1 Thlr. 25 Ngr.

Choulant, Ludw., Anleitung z. ärztl. Receptirkunst. Zweite, umgearbeitete Auflage. gr. 8. 1834. 18½ Ngr.

— — Anleitung zu dem Studium der Medicin. gr. 8. 1829. 26½ Ngr.

Davy, Humphry, Denkwürdigkeiten aus seinem Leben, herausgegeben von dessen Bruder *John Davy*. Deutsch bearbeitet von *C. Neubert* und eingeleitet von *Rud. Wagner*. Mit Davy's Portrait und einer Steindrucktafel. 4 Bde. 8. 1840. 5 Thlr. 15 Ngr.

Dulk, Fr. Ph., synoptische Tabelle über die Atomgewichte der einfachen und mehrerer zusammengesetzter Körper. (Aus dessen Commentar zur preuss. Pharmakopöe). Vierte Auflage. 4. 1839. 22½ Ngr.

Friedländer, L. H., Vorlesungen über die Geschichte der Heilkunde. gr. 8. 1839. 2 Thlr. 15 Ngr.

Herschel, John F. W., Einleitung in das Studium der Naturwissenschaft. Nach dem Englischen von Dr. *A. Weinlig*. 8. 1836. 1 Thlr. 15 Ngr.

Hünefeld, Fr. L., physiologische Chemie des menschlichen Organismus, zur Beförderung der Physiologie und Medizin, und für seine Vorlesungen entworfen. 2 Thle. gr. 8. 1826. 27. 3 Thlr. 15 Ngr.

Magendie, F., Vorschriften zur Bereitung und Anwendung einiger neuen Arzneimittel, als: der Brechnuss, der Morphinsalze, der Blausäure, des Strychnins, des Verartrins, der Chinaalkalien, des Emetins, des Jodins, des Jodinquecksilbers, des Blaustoff-Kaliums, des Crotonöls u. m. a. Aus dem Französischen. Sechste, von neuem verbesserte u. verm. Auflage, besorgt u. mit Anmerkung. u. Zusätzen versehen, von *G. Kunze*. gr. 8. 1831. 18½ Ngr.

Pharmacopoea borussica. — Die Preussische Pharmakopöe, übersetzt und erläutert von *Fr. Ph. Dulk*. Vierte, vermehrte und verbesserte Auflage. 2 Bde. Mit 1 Kpfrtfl. u. Holzschnitten. gr. 8. 1839. 8 Thlr. 22½ Ngr. Schreibpapier: 11 Thlr. 20 Ngr.

Radius, J., auserlesene Heilformeln zum Gebrauche für praktische Aerzte und Wundärzte. Mit Originalbeiträgen der berühmtesten klinischen Lehrer und Berücksichtigung der neuesten Bereicherungen der Arzneimittellehre herausgegeben. Zweite umgearbeitete Auflage. 16. 1840. 1 Thlr. 25 Ngr.

Soubeiran, E., Anleitung zur Verfertigung künstlicher Mineralwässer und ähnlicher Compositionen. Aus dem Franz. übersetzt und durch Zusätze, so wie die Formeln der vorzüglichsten deutschen Mineralwässer vermehrt. Mit 1 Steindrucktafel. 8. 1840. 15 Ngr.

Thenard, L. J., Lehrbuch der theoretischen und praktischen Chemie. Nach der vierten und fünften französischen Ausgabe übersetzt und vervollständigt von *G. Th. Fechner*, 7 Bde. gr. 8. 1825—28. 32 Thlr.

Vogel, Jul., Beiträge zur Kenntniss der Säfte und Excrete des menschlichen Körpers im gesunden und kranken Zustande. 1r Bd. Anleitung zum Gebrauche des Mikroskopes, zur zoo-chemischen Analyse und zur mikroskopisch-chemischen Untersuchung überhaupt. Mit 3 Steindrucktafeln. gr. 8. 1841. 2 Thlr. 20 Ngr.

Weinlig, C. A., Lehrbuch der theoretischen Chemie. Zum Gebrauche bei Vorlesungen und zur Repetition für Studirende. gr. 8. 1840. 4 Thl. 10 Ngr.

Leipzig. **Leopold Voss.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

8. October 1842. №. 43.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber das Fett der Kokkelskörner, von W. Francis.

Wir haben hierüber nur einige Versuche von Casaseca und Lecanu, nach denen in den Kokkelskörnern freie Oelsäure, freie Margarinsäure und ein dem Stearin ähnliches neutrales Fett vorkommt. Der Verf. fand das Vorkommen freier Säure in nicht unbedeutender Menge bestätigt, nur war es keine Margarinsäure, sondern eine ähnliche, Stearophansäure vom Verf. genannt, und zwar dieselbe, welche in Verbindung mit Glycerin das neutrale Fett der Kokkelskörner, Stearophanin, constituirt.

Wenn man die grobgestossenen Körner mit gewöhnlichem Spiritus kochend digerirt, und den Auszug durch Abdestilliren des Alkohols concentrirt, so erhält man beim Erkalten einen auf der Oberfläche schwimmenden Kuchen von einer tief grün gefärbten schmierigen fetten Materie. Unterwirft man die von der äusseren Schaale befreiten Kerne einer gleichen Behandlung, so erhält man dieselbe fette Masse, nur mit dem Unterschiede, dass sie nicht grün, sondern gelblich gefärbt ist, woraus hervorgeht, dass der grüne Farbstoff nur in den äusseren Schaalen enthalten ist. Die fette Masse wurde von dem übrigen Auszuge getrennt und mehrmals mit destillirtem Wasser ausgekocht, um alles Pikrotoxin und sonst lösliche Substanzen zu entfernen. Sie reagirte sauer und liess sich sehr leicht durch Kochen mit verdünnter Kalilauge verseifen. Die Seife, welche mit Kochsalz abgeschieden wurde, ist hart, grün gefärbt und giebt durch Säuren zersetzt eine grüne, beim Erkalten fest werdende Masse. In schwachem kochenden Alkohol löst sie sich sehr leicht, beim Erkalten krystallisirt ein Theil, der aber noch gelblich ist,

heraus, während die überstehende Flüssigkeit grün bleibt. Die so gewonnene feste Säure konnte nicht durch 10—12maliges Umkrystallisiren weiss erhalten werden, sie behielt immer eine gelbliche Farbe, welche besonders beim Schmelzen derselben hervortrat. Die abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit lieferte beim Verdampfen eine dunkelgrün gefärbte, sauerreagirende, ölige Flüssigkeit, welche nicht frei vom Farbstoffe und der festen Säure erhalten werden konnte.

Wenn man die Körner, nachdem durch 3—4maliges Behandeln mit Alkohol alles Pikrotoxin und Farbstoff entfernt worden ist, jetzt mit Aether warm auszieht, und die abfiltrirte ätherische Lösung in die Kälte stellt, so krystallisirt ein blendend weisses Fett in baumartigen Anhäufungen langsam heraus. Schon durch seine schöne Krystallisationsform unterschied es sich von allen anderen bekannten Fettarten. Durch Abdestilliren des Aethers wird noch viel mehr gewonnen. Durch ein- oder zweimaliges Auflösen in absolutem kochenden Alkohol, welcher nur wenig davon aufnimmt, das beim Erkalten sich in Körnern und Flocken abscheidet, wurde es vollkommen rein, von matter weisser Farbe und constantem Schmelzpunkte erhalten.

Stearophansäure. — Das auf diese Weise rein dargestellte Fett wurde mit Kalilauge verseift, bis es einen vollkommen klaren Seifenleim bildete, und darauf mit Kochsalz behandelt, die feste Seife in vielem Wasser aufgelöst und durch Salzsäure abgeschieden. Es sammelt sich auf der Oberfläche als ein farbloses Oel, das bald zu einer weissen krystallinischen Masse gesteht. Hierauf wurde es so lange mit destillirtem Wasser gekocht, bis alle Salzsäure entfernt war, und dann in schwachem warmen Weingeiste aufgelöst und warm filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt die Säure heraus in kleinen Nadeln, welche getrocknet an der Luft oder durch Pressen zwischen Löschpapier starken Perlmutterglanz besitzen. Ihr Schmelzpunkt ist constant bei 68° C., beim Erkalten krystallisirt sie in sternförmigen Gruppen, dem Wavellit sehr ähnelnd, von glänzend weisser Farbe. Sie lässt sich sehr leicht zu einem feinen Pulver reiben; ist in schwachem warmem Weingeiste sehr löslich und scheidet sich fast gänzlich aus beim Erkalten desselben; die Auflösung reagirt stark sauer. Die freie Säure besteht aus:

C	75,71	75,32	75,24	75,84	75,79	35 =	2654,89	76,04
H	12,60	12,73	12,50	11,98	12,49	70 =	436,78	12,51
O	11,69	11,95	12,26	12,18	11,72	4 =	400,00	11,75
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		3491,67	100,00

Stearophans. Natron erhielt man durch Digestion der Säure mit kohlens. Natron, Abdampfen der klaren Lösung, Ausziehen des Rückstandes durch kochenden absoluten Alkohol und Austrocknen der sich beim Erkalten

der Lösung bildenden Gelatine. Es bleibt dann ein Gewebe von perlmutterglänzenden Prismen zurück, die mit wenig Wasser gelatiniren, mit viel W. in saures und bas. Salz zerfallen.

Stearophans. Silberoxyd, durch Fällung der alkoholischen Lösung des vorigen mit salpeters. Silber erhalten, weiss, voluminös, besteht aus:

C	54,15	54,51	35 =	2654,89	54,94
H	8,83	8,86	68 =	424,30	8,78
O	7,15	6,76	3 =	300,00	6,23
Ag O	29,87	29,87	1 =	1451,61	30,05
	100,00	100,00		4830,80	100,00

Stearophans. Aethyloxyd scheidet sich als farbloses Oel ab, wenn man durch eine warme alkoholische Lösung der Säure trocknes Salzsäuregas leitet; man reinigt es durch Kochen mit kohlens. Natron. Es ist dann bei gewöhnl. Temperatur fest, spröde, geruchlos, schmilzt bei 32° C., also schon auf der Zunge unter Erregung von Kälte und butterartigem Geschmacke. Es ist flüchtig, aber nicht ohne alle Zersetzung. Es besteht aus:

C	77,01	77,09	39 =	2958,40	77,11
H	12,69	12,85	78 =	491,70	12,51
O	10,30	10,06	4 =	400,00	10,38
	100,00	100,00		3850,10	100,00

Stearophanin; Darstellung wie oben. Durch heisses Auspressen der Körner oder Ausziehung mit heissem Wasser erhält man es stets durch Farbstoff und freie Säuren verunreinigt; dagegen zieht Alkohol alles Uebrige aus den Körnern aus, und lässt nur das in Aether sehr leicht lösliche, daraus dendritisch krystallisirende Stearophanin übrig. Aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, scheidet es sich nur als krystallin. Pulver ab. Es schmilzt bei 35—36°, erstarrt nicht krystallinisch, ist nicht pulverisirbar; durch verdünnte Kalilauge wird es nur sehr langsam, durch Schmelzen mit Kalihydrat augenblicklich verseift, Bei trockner Destillation giebt es keine Fettsäure, aber Akrolein (daher es Glycerin enthält), ein festes und ein flüssiges saures Fett. Es besteht aus:

C	76,81	76,69	38 =	2882,45	77,24
H	12,19	12,36	72 =	449,25	12,04
O	11,10	10,95	4 =	400,00	10,72
	100,00	100,00		3731,70	100,00

Legen wir hier wieder die Formel $C_3\ H_4\ O$ für Glycerin zu Grunde, so haben wir ebenfalls $C_{35}\ H_{68}\ O_3 + C_3\ H_4\ O$.

Die Stearophansäure kommt, jedoch in weit geringer Menge, als die ölige S., auch frei in den Kokkelskörnern vor; wahrscheinlich ist ihre Menge veränderlich.

Die Kokkelskörner enthalten etwa 18 p. c. Fett, darunter 4 p. c. Stearophanin. WITTSTOCK erhielt durch Auspressen 11,2 p. c. Oel. Das ölige Fett und die ölige S. sind Olein und Oleinsäure — wenigstens zum grössten Theil, denn durch trockene Destillation der öligen Masse erhält man ein an Fettsäure reiches, zugleich eine andere feste Säure, wie es schien Margarinsäure, enthaltendes Destillat. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XLII. p.* 254—265*)*.

Fernere Beobachtungen über die Wirkung des Phosphors auf Aceton, von ZEISE.

Der Verf. hat seine Versuche über diesen Gegenstand fortgesetzt, auch gefunden, dass Schwefel mit Aceton ähnliche Producte liefert, aber langsamer; dass man auch durch Schwefelphosphor aus Aceton neue Producte erhält. Ueber die Producte, welche durch Phosphor aus dem Aceton entstehen, erfahren wir Folgendes:

Nachdem Z. die Beobachtung gemacht hatte, dass eine Auflösung von Phosphor in Aceton nach längerer Aufbewahrung stark sauer reagirte, und dass diese Reaction weder von Phosphorsäure, phosphoriger Säure oder unterphosphoriger Säure, noch von den phosphorhaltigen Säuren herrührt, welche KANE durch Wechselwirkung zwischen Aceton und Phosphorsäure oder Chlorphosphor dargestellt zu haben angiebt, stellte er Versuche über dieses Verhalten an, welche deutlich lehrten, dass das neue saure Product eben sowohl entsteht, wenn Wasser und Luft auf das Sorgfältigste ausgeschlossen sind, als auch, wenn reines Sauerstoffgas schwach auf den Phosphor in dem Aceton wirken kann.

Wiewohl die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, so dass das Aceton, welches zwei bis drei Wochen lang mit einem Ueberschusse an Phosphor gestanden hat, eine nicht unbedeutende Menge von Säure enthält, so wird die Wirkung doch sehr beschleunigt durch eine Wärme, die etwas über den Schmelzpunkt des Phosphors geht. In allen Fällen geschieht die Wirkung aber doch sehr langsam.

Die am häufigsten angewandte und gelungene Bereitungsmethode jenes sauren Products bestand darin, dass reines Aceton mit einem grossen Ueber-

schusse von Phosphor 18—24 Stunden lang in einer, dem Kochpunkte nahen Temperatur erhalten wurde, und zwar in einem Kolben, der einen langen und schmalen Hals hatte, versehen mit einem in der Mitte ausgeblasenen Destillirrohre, das mit einer Vorlage verbunden war. Die Kugel an dem Rohre wurde durch eiskaltes Wasser in einer dieselbe umgebenden Kapsel abgekühlt erhalten, so dass das in der angeführten Zeit Hinaufgetriebene darin zurückgehalten wurde. Nun wurde nach dem Wegnehmen des Abkühlungsmittels bis zur dünnen Syrupdicke destillirt. Das von dem übrig gebliebenen Phosphor abgegossene Liquidum wurde darauf in einer Flasche im Wasserbade bis zu einer dicken Syrupdicke abdestillirt. Die darauf mit der 5 bis 6fachen Menge Wassers vermischte und durch Filtrirung geklärte Flüssigkeit wurde nun (es versteht sich, dass alles unter gehörigem Abschlusse der Luft und unter wiederholtem Umschütteln geschah) mit Bleioxyd stehen gelassen, bis die Auflösung neutral geworden oder doch nur noch schwach sauer war. Das Unaufgelöste war ein weisser, voluminöser, pulverförmiger Absatz; in diesem sind die beiden und in der Auflösung die dritte von den hier genauer untersuchten Säuren enthalten. Diese letztere bezeichnet der Verf. vorläufig mit dem Namen Acephossäure. Durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und mit Kalk neutralisirt, giebt sie ein sowohl in Wasser als auch in Alkohol lösliches Salz, welches aus der Auflösung in Alkohol durch Aether ausgefällt werden kann. Zeise benutzte dieses Verhalten, um zwei andere Säuren abzuscheiden, die ebenfalls, aber in geringer Menge in jener Auflösung enthalten sind, und wovon die eine ein in Alkohol unauflösliches, die andere ein in ätherhaltigem Alkohol auflösliches Salz giebt.

Von den Säuren in dem Bleiniederschlage giebt die eine mit Kalk ein unauflösliches und die andere mit derselben Base ein leicht auflösliches Salz. Aus diesem Grunde wurde die bei der Behandlung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff erhaltene saure Flüssigkeit ebenfalls mit Kalk neutralisirt. Das dabei erhaltene aufgelöste Kalksalz wurde, da es beim Abdampfen verändert wird, mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt. Das unaufgelöste enthält noch Phosphorsäure. Der Verf. hat diese dadurch wegzuschaffen gesucht, dass er den Kalk durch Natron substituirte und darauf das phosphorsaure Natron auskrystallisiren liess, so dass das Natronsalz der neuen Säure in der Auflösung zurückblieb. — Von diesen beiden Säuren, die beide mit Bleioxyd unauflösliche Salze bilden, nennt er vorläufig die, welche mit Kalk das leichtlösliche Salz giebt, Phosphacetsäure, und die, welche damit ein unlösliches Salz bildet, Acephosgensäure.

Alle diese drei Säuren enthalten Phosphor, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die auflöslichen Salze einer jeden geben mit salpetersaurem Sil-

beroxyd einen Niederschlag, der in der Flüssigkeit, wenigstens nach einiger Erwärmung derselben, schwarzbraun oder auch schwarz wird. Aber die Phänomene dabei sind im Uebrigen bei einer jeden dieser Säuren etwas verschieden. Acephossaurer Kalk giebt nämlich bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerem Stehen einen braunschwarzen Niederschlag, der aber beim Erwärmen augenblicklich entsteht. Das phosphacetsaure Natron und der phosphacetsaure Kalk geben mit salpetersaurem Silberoxyd anfangs einen reichlichen weissen Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temperatur im Verlaufe von einer halben Stunde und beim Erhitzen augenblicklich schwarz wird. Das acephosgensaure Natron giebt einen gelben Niederschlag, der wie phosphorsaures Silberoxyd aussieht; aber auch dieser geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam und bei erhöhter Temperatur schnell in Braunschwarz über. In allen diesen Fällen hat der Verf. keine deutliche Reduction des Silbers beobachten können. Es versteht sich, dass diese Veränderungen überall ohne Mitwirkung des Lichts eintraten.

Diese Säuren haben ferner die gemeinschaftliche Eigenschaft, dass ihre Salze beim Erhitzen viel Gas und einen kohligen Rückstand geben. Keine von ihnen giebt in mit Basen verbundenem Zustande selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Die Säuren im freien Zustande, ausgeschieden aus ihren Bleisalzen durch Schwefelwasserstoff, lassen beim Abdampfen firnissartige, blassgelbe Massen zurück, die sich sehr leicht in Wasser auflösen, stark sauer schmekken und stark auf Lakmuspapier wirken. Nahe bis zum Glühen erhitzt, werden sie unter Entwicklung eines dicken weissen Nebels zerstört, und geben nach dem Glühen in der Luft zuletzt eine sehr kohlereiche Masse, die mit Wasssr eine Lösung von Phosphorsäure und zurückbleibende Flocken von Kohle liefert. Die Acephossäure giebt dabei kein selbstentzündliches Gas, und die Phosphacetsäure nur dann und wann ein schwaches Verbrennungsphänomen. Aber von der Acephosgensäure erheben sich unter lebhaftem Brausen und starkem Aufblähen eine Menge kleiner phosphorartiger Flammen.

Die Salze der Acephossäure geben im Allgemeinen entweder gummiartige oder pulverförmige Massen. Sie sind leicht auflöslich und werden deshalb durch andere Salze, mit Ausnahme des Silberzalzes, nicht gefällt, nicht einmal durch basisches essigsaures Bleioxyd. Sie werden auch von Alkohol aufgelöst. Das Bleioxyd geht beim Eindampfen theilweise in einen unauflöslichen Zustand über. Das Barytsalz reagirt immer sauer. Das Kalksalz wird vollkommen neutral erhalten. Beim Zersetzen durch Erhitzung giebt es einen sauer reagirenden Körper. Nicht einmal bewirkt sehr anhaltendes Kochen mit concentrirter Salpetersäure die völlige Oxydation des Phosphors in diesem Salze; beim Verpuffen mit salpetersaurem oder chlorsaurem

Kali und kohlensaurem Natron geschieht diess dagegen leicht. Das Natronsalz reagirt, selbst in Alkohol aufgelöst, schwach alkalisch. Das Ammoniaksalz wird beim Abdampfen im luftleeren Raume sauer.

Die auflöslichen Salze der Phosphacetsäure sind krystallisirbar, unauflöslich in Alkohol; sie werden nicht nur gefällt durch Bleisalze, sondern auch durch Eisensalze, Kupfersalze und Quecksilberoxydulsalze. Das Barytsalz giebt beim Eindampfen im luftleeren Raume blättrige Krystalle. Erwärmt bis nur zu + 60° setzt es einen weissen pulverförmigen Körper ab; selbst das bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume eingedampfte Salz ist zum Theil in einen unauflöslichen Zustand übergegangen. Das Kalksalz verträgt besser das Eindampfen und giebt ebenfalls Krystalle. Die Salze von Natron und Ammoniak krystallisiren undeutlich.

Die Acephosgensäure giebt viele unauflösliche oder schwer auflösliche Salze, weshalb auch ihr Natronsalz durch die meisten anderen Salze gefällt wird.

Bei der Wirkung des Phosphors auf Aceton konnte der Verf. keine Bildung eines sich verflüchtigenden Stoffes beobachten, folglich auch nicht die von eigentlich gasförmigen Stoffen, namentlich nicht die von Phosphorwasserstoff.

Aber bei anhaltender Behandlung einer Portion Phosphor auf die angeführte Weise in einer erhöhten Temperatur mit neuen Portionen Aceton bildete sich eine nicht unbedeutende Menge von einer graugelben, wie Terpentin halbflüssigen, zähen Masse. Erhitzt man diese, nach dem Abgiessen der letzten Portion von jener schweren syrupartigen, die neuen Säuren enthaltenden Acetonflüssigkeit, mit Wasser, so bekommt man eine Auflösung die wesentlich nur dieselben Säuren enthält, wobei ein blassgelber, voluminöser pulverförmiger Körper zurückbleibt, der diesen festen Zustand selbst in der kochenden wässrigen Flüssigkeit behält. Wird dieser Körper hernach mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so löst sich darin etwas auf, was aber nur Phosphor ist, mit Zurücklassung eines dunkler gelben Körpers, welcher sich dann nicht bei einer etwas erhöhten Temperatur in der Luft verändert, und welcher in starker Hitze Phosphor und einen kohligen Rückstand giebt.

Dieser kohlenstoffhaltige Phosphor ist folglich das vierte Hauptproduct der hier verhandelten Wirkung, und seine Bildung scheint anzudeuten, dass, während ein Theil des Kohlenstoffs des Acetons von einem Theile Phosphor aufgenommen wird, der Rest der Bestandtheile des zersetzten Acetons, verbunden auf verschiedene neue Weisen und in verschiedenen Quantitätsverhältnissen mit Phosphor, die erwähnten neuen Säuren liefert. In jener terpentinartigen Masse scheint ein Theil der neuen Säuren sich mit einer gewissen Menge Wassers in Verbindung zu befinden; und da diese Masse auch

bei Anwendung eines Acetons erhalten wird, welches aufs Vollständigste vom Wasser befreit worden ist, so scheint sie auch ein Product der Wirkung zu sein. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XLIII, p. 67—73).*

Kalium-Platinsesquicyanür, von Knop.

Das Kaliumplatincyanür wird, wie das entsprechende Eisendoppelcyanür, durch die Einwirkung des Chlors in Kalium-Platin-Sesquicyanür verwandelt.

Das Kaliumplatincyanür bereitete K. theils nach der bekannten Methode, durch Glühen von Platinschwamm mit Blutlaugensalz, theils nach einer anderen, die vortheilhafter, jedenfalls sicherer zu sein scheint. Sie besteht darin, dass man sich durch Erhitzen von Platinchlorid das Chlorür bereitet, und dieses in einer concentrirten, frisch bereiteten Lösung von Cyankalium auflöst, so dass noch etwas Chlorür ungelöst, also kein freies Cyankalium übrig bleibt. Man filtrirt und verdunstet zur Krystallisation, worauf das Doppelcyanür in Menge und mit Leichtigkeit rein erhalten wird.

Um es in die Sesquicyanid-Verbindung zu verwandeln, bereitet man sich in der Wärme eine Lösung von einer solchen Sättigung, dass sie beim Erkalten Krystalle abzusetzen anfängt. In diese Lösung leitet man Chlorgas, welches dann sehr bald die Bildung feiner, kupferrother Krystallnadeln veranlasst, deren Menge rasch so sehr zunimmt, dass die ganze Flüssigkeit zu einem kupferrothen Magma erstarrt. Sobald diess der Fall ist, unterbricht man die Einleitung des Chlors, denn bei fortgesetzter Einwirkung desselben würde die neugebildete Verbindung wieder zersetzt werden. Man bringt die ganze Masse auf einen Trichter, befördert das Abtropfen der Mutterlauge durch gelindes Drücken, und presst sie zuletzt zwischen zusammengelegtem Löschpapier, so stark wie möglich aus. Das Salz ist zu leicht löslich, als dass es mit Wasser abgewaschen werden könnte; eben so wenig geht diess mit Alkohol, da die Mutterlauge dadurch gefällt wird. Zur vollkommnen Reinigung löst man es dann wiederholt in der kleinsten erforderlichen Menge heissen Wassers auf, dem man etwas Salzsäure zugemischt hat, zur Sättigung von anhängendem cyansauren oder kohlensauren Kali, welches in der Wärme das Sesquicyanür in das Cyanür zurückführen würde.

Das Kaliumplatinsesquicyanür bildet feine Prismen von vollkommen kupferrothem Metallglanze. In Masse betrachtet, sieht es wie ein aus feinen Kupfernadeln verwebter Metallfilz aus. Unter dem Mikroskop bei 50facher

Vergrösserung erkennt man, dass die Krystalle aus 4 flachen 4seitigen Prismen bestehen und dass sie bei durchfallendem Lichte mit blassgrüner Farbe durchscheinend sind.

In Wasser ist das Salz sehr leicht und ohne Farbe löslich. In Alkohol ist es unlöslich. Seine Lösung giebt mit Kupfersalzen einen grünlichweissen, mit Silber- und mit Quecksilberoxydsalzen einen weissen und mit Quecksilberoxydulsalzen einen dunkelblauen Niederschlag.

Mit einer Lösung von kohlensaurem Kali digerirt, wird es in die Cyanürverbindung zurückgeführt. Von concentrirter warmer Schwefelsäure wird es zerstört unter Abscheidung eines gelblichen, pulverförmigen Körpers, der beim Glühen Cyan entwickelt und einen platin- und kaliumhaltigen Rückstand lässt. Von kalter concentrirter Salzsäure wird das Salz zuerst orangefarben, dann farblos; in der Wärme aber wieder kupferroth.

Beim Erwärmen wird das Salz sehr leicht zersetzt. Schon beim längerem Verweilen im leeren Raume über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur wird es, indem es Krystallwasser verliert, partiell zersetzt und geschwärzt, so dass es nachher nicht wieder vollständig löslich ist. Beim Erhitzen wird es zuerst schwarz unter Entwicklung von Cyan, dann gelblichweiss und zuletzt schmilzt es zu einer braunen Masse.

Die Analyse der Verbindung ergab:

Ka	17,704	17,40	2	17,33
Pt	43,400	43,50	2	43,63
Cy	31,000	30,90	10	29,10
Aq	10,800	9,93	5	9,94
				100,00

also $2\ KCy_2 + Pt_2\ Cy_6 + 5aq.$ *(Ann. der Ch. und Pharm. XLIII. p. 111—115).*

Ueber den harzähnlichen Stoff des Harns, von Scharling.

Um diesen Stoff, den der Verf. vorläufig Omichmyloxyd nennt, zu isoliren, muss der Harn concentrirt werden. Um sich gegen alle Veränderungen durchs Eindampfen sicher zu stellen, wählte der Verf. den Weg des Gefrierens. Da das Wasser im Harne der Bestandtheil ist, welcher am leichtesten gefriert, so schlagen sich beim Gefrieren alle aufgelösten Theile nach und nach auf den Boden des Gefässes nieder, so dass man mit Leichtigkeit die ungefärbten Eiskrystalle fortschaffen kann. Wenn die Eiskrystalle selbst

recht kenntlich gefärbt werden, muss man mit dem Gefrieren inne halten, da gerade die Farbe, wenigstens zum Theil, vom Omichmyloxyde und dessen Verbindungen herzurühren scheint. — Bei künstlicher Kälte hält es schwer, die Flüssigkeit von oben niederwärts gefrieren zu machen, und doch ist diess hier nothwendig, da man sich im entgegengesetzten Falle genöthigt sieht, das Flüssige wegzugiessen, und dagegen die Eiskrystalle zu behandeln, die in ihren Zwischenräumen den grössten Theil der festen Bestandtheile des Harns aufnehmen. Hierbei erhält man aber immer weniger concentrirten Harn.

Mischt man den concentrirten Harn mit einer gleich grossen Menge Aethers, und lässt ihn unter häufigem Schütteln 24—28 Stunden stehen, so wird ein Theil des Omichmyloxyds, zugleich mit etwas Harnstoff und verschiedenen, nicht näher bestimmten Stoffen, ausgezogen. Die Behandlung mit Aether wird einige Male wiederholt, der Aether abdestillirt und der Rückstand erst mit kaltem, später mit warmem Wasser ausgewaschen. Hierdurch wird der Harnstoff, so wie die meisten in Wasser löslichen fremden Stoffe fortgeschafft, während das in Wasser schwerlösliche Omichmyloxyd zurückbleibt. Um die, dem Omichmyloxyde noch anhängenden Ammoniaksalze zu zersetzen, löst man dasselbe in kaustischem Kali auf, erwärmt die Auflösung bis zum Kochen und fällt später mit verdünnter Schwefelsäure. Hierbei scheidet das Omichmyloxyd sich in braunen Flocken aus. Diese werden auf ein Filtrum gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und in Aether aufgelöst; die Auflösung wird filtrirt und abgedampft, nachdem man ein wenig reines Wasser beigemischt hat. Das auf diese Weise ausgeschiedene Omichmyloxyd schmilzt in kochendem Wasser zu einem bräunlich gelben Oele, das beim Abkühlen zu einem Harze erstarrt. Es ist in Aether, Weingeist, Ammoniakwasser, verdünntem kaustischen und kohlensauren Kali und Natron löslich. Die Auflösung in Weingeist reagirt sauer. In trockenem Zustande riecht das Omichmyloxyd stark nach Castoreum; wird es aber mit Wasser gekocht, so bemerkt man einen schwach urinösen Geruch; vermischt man die ätherische Auflösung desselben mit einer sehr geringen Menge Terpentinöl, so erhält die Mischung, nach Verdampfung des Aethers, einen süsslichen, aromatischen Geruch, dem ungefähr ähnlich, den der Harn erhält, wenn man Terpentin- oder Wachholderbeerenöl eingenommen hat.

Erwärmt man das, mit Wasser angefeuchtete, Omichmyloxyd so stark, dass eine Zersetzung einzutreten anfängt, so entsteht ein starker, durchdringender Geruch nach altem Harne, wie man denselben bisweilen beim Gebrauche alter, geborstener Gefässe, worin Harn gestanden, bemerkt.

Stärker erhitzt, geräth die Masse in Brand, und brennt mit weisser, stark leuchtender Flamme. Geglüht, hinterlässt es nur eine sehr schwache

Spur von Asche. Kocht man es mit Königswasser, so bildet sich ein gelbes, halbflüssiges Harz (Chloromichmylharz). Da S. vermuthete, dass die Benzoësäure, die er einige Male bei der Destillation des Harns mit Salpetersäure erhalten hatte, zunächst von der Einwirkung der Salpetersäure auf das Omichmyloxyd herrührte, unterwarf er einen Theil des durch Aether ausgezogenen Omichmyloxydes, das noch ein wenig Harnstoff enthielt, einer Destillation mit chlorhaltigem Scheidewasser. Hier erhielt er erst etwas von dem grünlich gelben Oele, welches später näher betrachtet werden soll, dann etwas Salpetersäure und Wasser. Die Destillation ging ziemlich ruhig vor sich, bis gegen das Ende, wo sich ein sehr lebhaftes Aufbrausen in der Retorte zeigte; dieses Aufbrausen wurde von der Bildung gelber, ölartiger Tropfen begleitet, denen ähnlich, welche man bei der Destillation des Harns mit Salpetersäure im Rückstande erhält. Man fuhr mit der Erwärmung noch eine Zeit lang fort, bis plötzlich in der Retorte eine heftige Reaction eintrat. Sowohl Retorte als Vorlage wurden mit einem gelben Schaume angefüllt; es entwickelte sich ein starker, weisser, mit Salpetergas gemischter Dampf, und in der Retorte fand sich beim Erkalten eine sehr poröse, harzige Kohle.

Die in der Vorlage befindliche Masse hinterliess, nachdem sie mit Wasser gekocht war, ein wenig gelbes Harz (Chloromichmylharz); beim Abkühlen der wässrigen Auflösung schieden sich einige blättrige Krystalle aus, die in Weingeist leicht löslich, flüchtig waren, und nachdem sie mit Ammoniak gesättigt, in einer neutralen Auflösung von Eisenchlorid einen rothen Niederschlag hervor brachten. Obgleich es hierdurch wohl nicht streng bewiesen ist, dass diese Säure Benzoësäure ist, so sprechen diese Verhältnisse doch etwas dafür. Die chlorhaltige Säure, welche man bei der Destillation der Mutterlauge des salpetersauren Harnstoffs erhält, und welche im reinen Zustande keinen Stickstoff enthält, bildet mit Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Silberoxyd und Bleioxyd leichtlösliche Salze. Ihre Atomzahl ist nach Einer Analyse 1855, und nach einer andern 1874. Bei der Berechnung über ihre Zusammensetzung wurde die von Liebig und Redtenbacher angegebene Atomzahl für den Kohlenstoff benutzt.

Die procentische Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure ist: 53,65 Kohlenstoff, 3,36 Wasserstoff, 22,53 Chlor und 20,44 Sauerstoff, welches der Formel $C_{14}\ H_{10}\ Cl_2\ O_4$ oder $= C_{14}\ H_8\ Cl_2\ O_3 + H_2 O$ entspricht.

Die procentische Zusammensetzung der wasserfreien Säure ist 57,19 Kohlenstoff, 2,78 Wasserstoff, 24,08 Chlor und 15,95 Sauerstoff, welches der Formel $C_{14}\ H_8\ Cl_2\ O_3$ entspricht.

Bis auf Weiteres wurde diese Säure Chloromichmylsäure genannt.

Gleichzeitig mit dieser Säure wird ein grüngelber, ölartiger Körper gebildet, den S. Nitro-Chloromichmyl nennt. Dieser Körper hat einen höchst durchdringenden, thränenerregenden Geruch, ist leicht in Weingeist löslich, erleidet dabei aber eine Zersetzung, unter Bildung von Salpeteräther; er ist in Wasser schwerlöslich, und hat ein specifisches Gewicht von etwas über 1,5; er hat ihn nämlich noch nicht völlig wasserfrei gehabt. Mit Wasser gekocht, bildet sich nach und nach Chloromichmylsäure und Salzsäure. Beim Stehen mit Schwefelsäure wird es zum Theil zersetzt, und es bleibt ein, bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper zurück, der mehr oder weniger Chloromichmylsäure enthält. In Schwefelsäure aufgelöst und einer Destillation unterworfen; erhält man Wasser, Salzsäure, ein wenig Chloromichmylsäure und einen besondern ölartigen Körper, Chloromichmyl. Letztgenannten Stoff erhält man auch bei der Behandlung des Nitro-Chloromichmyls mit verdünntem kohlensauren Kali oder Natron.

Bei einer einzelnen Bestimmung über das Verhältniss zwischen der Menge des Kohlenstoffs und des Chlors im Nitro-Chloromichmyl zeigte es sich, dass letzteres doppelt so viel Chlor enthält, als die Chloromichmylsäure. Hiernach kann die Zusammensetzung desselben, als C_{14} H_8 Cl_4 O_2 $+$ N_2 O_5 gedacht werden.

Wird das Nitro-Chloromichmyl mit kaustischen Basen gesättigt, so bilden sich schöne orangenfarbige Salze, die Salpetersäure und einen eigenthümlichen Farbestoff enthalten.

Das oben genannte Chloromichmyl verhält sich als ein indifferenter Körper; von ölartiger Form ist er in Weingeist leicht löslich, dagegen in Wasser unlöslich, oder richtiger sehr schwer auflöslich. Von kohlensauren oder kaustischen Alkalien gekocht, wird es nur äusserst langsam zersetzt; dagegen geht die Zersetzung leicht vor sich, wenn man dasselbe, in der Absicht, es zu trocknen, in einer offnen Schale erwärmt, indem sich hierbei Salzsäure entwickelt und ein harzartiger Körper gebildet wird, den S. Chloromichmylharz genannt hat. Durch dieses Verhältniss, in Verbindung mit der Erfahrung, dass das Chloromichmylharz bei der Destillation mit Königswasser Chloromichmylsäure und Nitro-Chloromichmyl giebt, scheint es leicht zu sein, das successive Entstehen dieser Producte bei der Destillation der Mutterlauge des salpetersauren Harnstoffes zu erklären. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Chlormetalle im Harne wird nämlich Chlor frei, welches in Verbindung mit einem der Stickstoffoxyde und den harzartigen Theilen des Harns, das Nitro-Chloromichmyl bildet; dieser Stoff destillirt, als der flüchtigste, zuerst über, wird aber durch die mitgerissenen Wasser-

dämpfe so zersetzt, dass Chloromichmylsäure und Salzsäure gebildet werden. Wird die Destillation fortgesetzt, so entstehen in der Retorte nach und nach kleine Tropfen von Chloromichmylharz, das ohne Zweifel dadurch entsteht, dass bei der fortgesetzten Destillation mehr und mehr Salzsäure fortgeht. Setzt man die Destillation zu lange fort, so wird auch das Chloromichmylharz zersetzt und man erhält in der Retorte eine kohlige Masse, ähnlich der, die bei der Erhitzung des Chloromichmyloxyds entsteht, und in der Vorlage findet sich unter andern Benzoësäure.

Die braungelbe, harzartige Masse, die S. Chloromichmylharz genannt hat, ist aus mehreren Stoffen zusammengesetzt, die für sich darzustellen, noch nicht gelungen ist.

Bei einer Vergleichung der Zusammensetzung der wasserhaltigen Chloromichmylsäure mit der Chlorsalicylsäure findet man, dass diese beiden Körper isomerisch sind, und in beiden wird das Chlor so stark gebunden, dass dieses nicht geradezu durch salpetersaures Silberoxyd nachgewiesen werden kann. Vergleicht man dagegen die Chloromichmylsäure mit der Benzoësäure, so sind 2 Atome Wasserstoff verschwunden, während 2 Atome Chlor aufgenommen sind. Da nun das Chlorbenzoyl in Wasser gebracht, geradezu zersetzt wird, so wurde versucht, eine ähnliche Verbindung von der Benzoësäure darzustellen, indem man dieselbe mit Königswasser destillirte. Die hierdurch erhaltene Säure hat gleiches Sättigungsvermögen, wie die Chloromichmylsäure und enthält eine gleiche Menge Chlors.

S. hat aus Pferdeharn eine ähnliche chlorhaltige Säure und etwas Nitro-Chloromichmyl, so wie Chloromichmylharz dargestellt.

Bei näherer Betrachtung der hier behandelten Stoffe und den verschiedenen Verbindungen, welche in letzterer Zeit von Benzoyl, Cinnamyl, Spiroyl und Salicyl hervorgebracht worden, scheint es, dass man guten Grund zu der Vermuthung hat, die Natur bilde vorzugsweise in den Pflanzen ein Radical, das unter verschiedenen Umständen sich auf verschiedene Weise ausbilde, z. B. in den wärmeren Ländern zu Benzoyl- und Cinnamyl-Verbindungen; in den nördlicheren Gegenden besonders zu Spiroyl- und Salicyl-Verbindungen, und im thierischen Leben zu Omichmyl. (*Ann. der Chem. und Pharm. XLII. p.* 265—271).

Vergleichende Versuche über einige Opiumextracte, von Limouzin.

In Frankreich sind besonders drei Opiumextracte üblich; das des Codex, das nach Robiquet und das nach Limouzin-Lamothe bereitete. Das Ex-

tract des Codex ist gewöhnliches *Extr. Opii aquosum* mit 1 Theil Opium und 4 Th. Wasser bereitet; ROBIQUET'S Extract erhält man, wenn man das vorige in dest. W. auflöst, die Lösung mit Aether schüttelt, so lange dieser noch etwas aufnimmt, und dann wieder abdampft. LIMOUZIN-LAMOTHE'S Extract wird gewonnen, wenn man das Extract des Codex in wenig Wasser zur Syrupsconsistenz auflöst, dann $\frac{1}{4}$ von dem Gewichte des angewendeten Extracts Fichtenharz zusetzt, unter Umrühren 10 Minuten lang kocht, dann das Harz, welches alles Narcotin und Fett aufgenommen hat, entfernt und die Flüssigkeit wieder abraucht.

Der Verf. pulverisirte 50 Gran Extract des Codex, liess sie 48 Stunden lang mit Aether maceriren, decantirte dann die Lösung und dampfte ab. Man erhielt einen 0,2 Gr. wiegenden Rückstand von Narcotin und Fett. Der Opiumrückstand wurde in destill. W. gelöst, nochmals 48 Stunden lang unter wiederholtem Schütteln mit Aether behandelt und so noch 1,1 Gr. Narcotin und Fett erhalten. Die rückständige wässrige Lösung wurde durch Ammoniak gefällt und dann hingestellt. Sie setzte beim Erkalten einen braunen Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen 15,2 Gr. wog, aber durch 48stündige Digestion mit Aether an diesen noch 1,0 Gr. abgab.

Das durch Behandlung von 50 Gr. Extract des Codex erhaltene ROBIQUET'sche Extract, in W. gelöst und durch Ammoniak wie oben gefällt, gab einen Niederschlag von 15,25 Gr. Gewicht im trocknen Zustande, aus dem Aether ebenfalls noch 1,0 Gr. auszog.

50 Gr. des LIMOUZIN-LAMOTHE'schen Extracts, in Wasser gelöst und 48 St. lang mit Aether behandelt, gaben an diesen nur 0,1 Gr. ab; dann durch Ammoniak gefällt gaben sie einen Niederschlag von 13,4 Gr., der bei 48stündiger Digestion mit Aether an diesen kaum Spuren abgab.

Es ist also offenbar die Methode von LIMOUZIN-LAMOTHE diejenige, welche das narcotinfreieste Extract liefert. *(J. de Pharm.* 1841. *p.* 670 *bis* 678*)*.

Kleinere Mittheilungen.

Verhalten ammoniaksalzhaltiger Zink- und Manganlösungen nach OTTO. Der durch Blutlaugensalz in Manganoxydulsalzen entstehende Niederschlag ist bekanntlich in Salzs. löslich, der Zinkniederschlag unlöslich. Enthalten die Lösungen Salmiak, so ist jedoch der erste N. eben so unlöslich, wie der letztere. Versetzt man salmiakhaltige Auflösungen von Chlorzink u. Manganchlorür mit Ammoniak, so fällt Schwefelwasserstoffwasser dann aus der Zinklösung sogleich weisses hydratisches Schwefelzink; in der Manganlösung entsteht erst bei grösserer Menge des Fällungsmittels ein N. von Schwefelmangan, der sich in Essigsäure wieder auflöst, was das Schwefelzink nicht thut. *(Ann. der Ch. u. Ph. XLII. p.* 347—349*)*.

Conservirung des Höllensteins. DUMÉRIL überzieht den in Stangen gegossenen Höllenstein mit einer Schicht schellackreichen Siegellacks, welche sehr gut und fest anhängt. Man bedient sich dann dieser Stifte ganz wie der Bleistifte, indem man das Ende nach Bedürfniss mit dem Federmesser von der bedeckenden Schicht befreit. *(J. de Pharm. 1842. p. 320).*

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Anzeige.

Um den Herren Pharmaceuten der Zollvereinstaaten, die Apotheken neu errichten oder die besitzenden renoviren wollen, den Bezug von hier aus zu erleichtern, bin ich auf Verlangen bereit, bei ganzen, vollständigen Einrichtungen in Glas und Porcellain den Eingangszoll auf Glas à 1 Gr. (4½ Kr. R. Mze.) per Stück, und bei weissem Porcellain à 2 Gr. (9 Kr. R. Mze.) per Stück im Durchschnitte zu übernehmen, wodurch sie sich eine sichere Berechnung machen, und wenn sie Beides zugleich bei mir bestellen, des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in allen Standgefässen versichert halten und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas wenigstens ein Dritttheil, bei Porcellain ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische bleifreie Glas besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

Wenzl Batka in Prag.

Reagentien-Kästen

oder tragbare Laboratorien *(Boites à réactifs)* mit den vorzüglichsten Reagentien und chemischen Geräthschaften versehen, zur qualitativen Untersuchung aller chemischen Producte, Salze, Säuren, Basen, Farben, Arzneiwaaren u. s. w. (als ein Bedürfniss der Zeit und der fortschreitenden Wissenschaften allen chemischen Gewerben unentbehrlich), sind in jeder Auswahl von 20 fl., 30 fl., 36 fl., 45 fl. (mit den physikalischen Geräthschaften bis 150 fl.); nebst Alkalimeter mit Gewichten zur Untersuchung der Soda und Pottasche à 3 fl. in zweckmässig eingerichteten Mahagonikästen zu haben bei

Wenzl Batka in Prag,
Niederlage in Zwettlhof in Wien.

Bei ***Ludwig Oehmigke*** in **Berlin** ist erschienen:

Abbildung und Beschreibung aller in der Pharmacopoea Borussica aufgeführten Gewächse. Herausgegeben von *Fr. Guimpel*, Pro-

---

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

15. October 1842. №. 44.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Anwendung des Cyankaliums in der chemischen Analyse, von Haidlen und Fresenius.

Liebig hatte in seiner unlängst mitgetheilten Abhandlung über Darstellung und Anwendung des Cyankaliums bereits einige Beispiele von der Wichtigkeit dieses Mittels für den Analytiker gegeben. Die Verf. haben das Verhalten des Cyankaliums zu den Basen auf nassem und trocknem Wege ausführlich studirt und nachgewiesen, dass es noch für viele andere Fälle ein ganz vorzügliches analytisches Hülfsmittel ist.

Sie bedienten sich zu ihren Versuche stets des nach Liebig dargestellten Cyankaliums. Diese Methode liefert, wenn man nur ganz trocknes kohlens. Kali anwendet und in zugedeckten eisernen Tiegeln schmilzt, bei genauer Befolgung der Vorschrift sicher die besten Resultate. Das erhaltene Cyankalium muss, um als Reagens brauchbar zu sein, nach seinem Erkalten eine milchweisse, von Eisenkörnern freie Masse darstellen und in kaltem destillirtem Wasser sich zu einer klaren und farblosen Flüssigkeit auflösen. Dieselbe darf mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse versetzt, eingedampft und mit Wasser behandelt, keinen Rückstand (Kieselsäure) hinterlassen. Bleisalze müssen einen vollkommen weissen Niederschlag erzeugen, wenn er ein schmutziges Ansehen hat, so war das kohlensaure Kali mit schwefelsaurem Kali verunreinigt, was durch das Cyankalium in Schwefelkalium reducirt wird. Behufs der Reactionen stellte man sich eine Lösung von einem Theile Cyankalium in 6 — 8 Theilen Wasser dar.

I. *Verhalten der Metalloxyde und Schwefelmetalle zu Cyankalium auf nassem Wege.*

Alle Salze wandten die Verf. in wässriger Lösung an. Im Durchschnitt erwies es sich als gleichgültig, an welche Säuren die Oxyde gebunden waren, so wie ob die Säure in der Lösung vorherrschte oder nicht.

1. Kali, Natron, Ammoniak erleiden keine Veränderung.

2. Kalk, Baryt, Strontian. Setzt man zur wässerigen Auflösung eines ihrer Salze Cyankalium, so entsteht ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Kalk, Baryt, Strontian. Die Ursache desselben ist das kohlensaure Alkali, welches durch Zersetzung des im Cyankalium enthaltenen cyansauren Kalis entstanden ist. Kochen begünstigt die vollständige Abscheidung der kohlensauren alkalischen Erden. Der Niederschlag ist im Cyankalium so unlöslich als in Wasser. — Wenn nicht so viel Cyankalium zugesetzt wird, dass die genannten Oxyde vollständig als kohlensaure Salze niedergeschlagen werden, so bleibt ein Theil als Cyanmetall gelöst, welches aber an der Luft, schneller durch Erwärmen, in kohlensaures Salz übergeht.

3. Bittererde. Sie verhält sich wie die alkalischen Erden, nur tritt hierbei der Umstand ein, dass durch Zersetzung des cyansauren Kalis stets ein Ammoniaksalz gebildet wird, welches erst durch Kochen mit kohlensaurem Kali zerlegt werden muss, wenn eine vollständige Fällung erfolgen soll.

4. Thonerde wird vollkommen gefällt. Der entstandene Niederschlag von Thonerdehydrat ist in der Kälte in überschüssigem Cyankalium ganz unlöslich. Beim Erwärmen löst sich ein Antheil, der durch Salmiak wieder gefällt werden kann.

5. Mangan. Wenn zu einer Lösung von Cyankalium sehr wenig einer Manganoxydullösung gefügt wird, so färbt sich die Flüssigkeit hell braunroth, bei Zusatz von mehr Mangansalz entsteht ein schmutzig rothgelber voluminöser Niederschlag von Mangancyanür, der sich in sehr viel Cyankalium löst. Die erhaltene braunrothe Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren kein Mangancyanür abgeschieden werden kann, ist eine Lösung von Mangancyankalium. An der Luft entfärbt und zersetzt sich dieselbe unter Abscheidung von Manganoxydhydrat. — Frisch gefälltes Schwefelmangan löst sich nur sehr schwierig in einer grossen Menge von Cyankalium beim Erwärmen auf. Die schwach gelbroth gefärbte Lösung enthält Mangancyankalium und Schwefelkalium. Setzt man ihr Salzsäure im Ueberschusse zu, so entweicht Schwefelwasserstoff und Blausäure, in der Lösung bleibt Manganchlorür.

6. Eisen. Cyankalium bewirkt in der Auflösung eines Eisenoxydulsalzes einen gelbrothen Niederschlag, der sehr viel überschüssiges Cyankalium zu seiner Lösung erfordert, bei Zusatz von Kalilauge aber leicht und schnell aufgenommen wird. In der Flüssigkeit befindet sich Ferrocyankalium, dessen Verhalten bekannt ist. In der Lösung der Eisenoxydsalze bringt Cyankalium einen rothbraunen, dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Niederschlag hervor, der auch in sehr viel überschüssigem Cyankalium sich nicht vollständig löst. Die Flüssigkeit enthält Ferrocyankalium. Frisch gefälltes Eisensulfür löst sich beim Erwärmen in viel Cyankalium schwierig auf, wird jedoch Aetzkali zugesetzt, so erfolgt die Lösung leicht und schnell. Die gelbbraun gefärbte Flüssigkeit enthält nun Ferrocyankalium und Schwefelkalium.

7. Kobalt. Durch Zusatz von Cyankalium zur Lösung eines Kobaltoxydulsalzes erhält man einen schmutzig gelben flockigen Niederschlag von Kobaltcyanür, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels vollständig löst. Beim Erwärmen der Lösung und bei Gegenwart von freier Blausäure bildet sich Kobaltcyanidkalium, welches weder von verdünnten Säuren, noch von Alkalien eine Veränderung erleidet. — Frisch gefälltes Schwefelkobalt löst sich in Cyankalium beim Erhitzen mit braungelber Farbe. Setzt man der Lösung eine Säure im Ueberschusse zu, so entweicht Schwefelwasserstoff und Blausäure. In der Lösung hat man Kobaltcyanidkalium.

8. Nickel. Beim Vermischen eines Nickeloxydsalzes mit Cyankalium entsteht ein blassgrüner flockig gelatinöser, sich langsam absetzender Niederschlag von Nickelcyanür, der sich in überschüssigem Cyankalium leicht auflöst. Die gelbe Lösung enthält eine Doppelverbindung von Cyannickel mit Cyankalium. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure stellen den Niederschlag wieder her, indem sie das Cyankalium zerlegen. Die Fällung ist aber niemals vollständig; es bleibt sowohl beim Niederschlagen in der Kälte, als in der Wärme immer ein Antheil Nickel in Lösung. Essigsäure zerlegt das Cyannickel-Cyankalium nicht. — Frisch gefälltes Schwefelnickel löst sich leicht beim Erwärmen mit Cyankaliumsolution. Die farblose Auflösung entwickelt bei Zusatz von Essigsäure Schwefelwasserstoff und Blausäure, ohne sich zu trüben, setzt man aber eine Mineralsäure zu, so entsteht gleichzeitig ein Niederschlag von Nickelcyanür.

9. Zink. Ein Zinkoxydsalz giebt mit Cyankalium zusammengebracht, einen weissen, gelatinösen Niederschlag von Cyanzink, der sich in Cyankalium mit grosser Leichtigkeit zu Cyanzink-Cyankalium löst, durch Säuren wieder hergestellt, von einem Ueberschusse derselben aber, Essigsäure nicht ausgenommen, wieder gelöst wird. Auch kohlensaures Zinkoxyd löst sich leicht in Cyankalium. — Frisch gefälltes Schwefelzink mit Cyankaliumso-

lution erwärmt, liefert eine wasserhelle Lösung, in welcher neben Schwefelkalium die eben bezeichnete Doppelverbindung von Cyanzink mit Cyankalium enthalten ist. Essigsäure fällt aus der Lösung unter Entwickelung von Blausäure und Schwefelwasserstoff einen Theil des Zinks als Schwefelzink.

10. Cadmium. Bei Zusatz von Cyankalium zur Lösung eines Cadmiumoxydsalzes entsteht ein weisser Niederschlag von Cyancadmium, der sich genau wie das Cyanzink verhält. — Schwefelcadmium ist in Cyankalium unlöslich. Setzt man daher zu einer Auflösung von Cyancadmium-Cyankalium Schwefelwasserstoff, so wird alles Cadmium als Schwefelcadmium gefällt.

11. Blei. Bei Zusatz von Cyankalium zur Lösung eines Bleioxydsalzes erhält man einen schweren, feinkörnigen, sich leicht absetzenden weissen Niederschlag, der sich gut abfiltriren und leicht auswaschen lässt. Wenn hinreichend Cyankalium zugesetzt wird, so kann in der abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff etc. kein Blei mehr nachgewiesen werden. Erhitzen begünstigt die Fällung. Der Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels eben so unlöslich als in Wasser. Er enthält kein Cyan. Von Salpetersäure und Essigsäure wird er unter Entwickelung von Kohlensäure leicht gelöst. Fällt man aus der Lösung das Blei mit Schwefelwasserstoff, so bleibt beim Verdampfen des Filtrats stets ein geringer Rückstand eines Kalisalzes. — Schwefelblei ist in Cyankalium auch beim Erwärmen ganz unlöslich.

15. Wismuthoxyd und Schwefelwismuth verhalten sich genau wie die entsprechenden Bleiverbindungen. Der durch Cyankalium in Wismuthlösungen entstehende Niederschlag ist weiss, schwer und leicht abzufiltriren. Er enthält ebenfalls stets etwas Kali.

13. Uran. Wenn man in Cyankaliumsolution ein wenig Uranoxydlösung giesst, so erhält man eine gelbe klare Lösung. Bei Zusatz von mehr Uran entsteht ein gelber Niederschlag von Urancyanid. Derselbe löst sich nur in einer sehr grossen Menge Cyankalium beim Erwärmen auf. Säuren bewirken in der gelben Lösung keinen Niederschlag.

14. Kupfer. Fügt man zur Lösung eines Kupferoxydsalzes Cyankalium, so entsteht ein gelbgrüner Niederschlag von Kupfercyanid, der im Ueberschusse des Fällungsmittels sich leicht löst. Säuren bewirken in der gelblichen Lösung einen weissen Niederschlag von Kupfercyanür, welcher sich in einem Ueberschusse der Säuren wieder auflöst. — Schwefelkupfer wird von Cyankalium mit Leichtigkeit aufgenommen. Die gelbe Lösung enthält Schwefelkalium und Cyankupfer-Cyankalium. Sie wird nach kurzer Zeit völlig farblos, ohne sich zu trüben. Fügt man Schwefelsäure oder Salz-

säure im Ueberschusse hinzu, so wird sowohl die Cyandoppelverbindung, als auch das Schwefelkalium zerlegt. Alles Kupfer wird wieder als Schwefelkupfer gefällt, alle Blausäure abgeschieden.

15. Quecksilber. Bei Zusatz von Cyankalium zu Quecksilberoxydulsalzen erhält man einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber und Quecksilbercyanid in Lösung. — Quecksilberoxyd bildet vermöge der grossen Verwandtschaft des Quecksilbers zum Cyan unter allen Umständen Quecksilbercyanid, wenn es für sich oder in Lösung mit Cyankalium zusammenkommt. Bei Gegenwart von überschüssigem Cyankalium geht es mit diesem eine Doppelverbindung ein. Durch Kochen mit verdünnten Sauerstoffsäuren wird das Quecksilbercyanid nicht zerlegt. — Beide Schwefelverbindungen des Quecksilbers sind in Cyankalium unlöslich. — Leitet man in eine Auflösung von Quecksilbercyanid in Cyankalium Schwefelwasserstoff, so wird alles Quecksilber als Sulfid gefällt.

16. Silber. Beim Vermischen eines Silbersalzes mit Cyankalium entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag von Cyansilber, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löst. Setzt man der Lösung Salpetersäure zu, so schlägt sich alles Cyansilber vollständig nieder. Ueberschüssige Säure löst es nicht. — Chlorsilber löst sich leicht in Cyankalium, Schwefelsilber ist darin unlöslich.

17. Gold. Bei Zusatz von Cyankalium zu Goldchlorid erhält man einen gelben krystallinischen Niederschlag von Goldcyanür, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löst. Salzsäure, indem sie das Cyankalium zerlegt, stellt den Niederschlag wieder her, ein Ueberschuss derselben löst ihn.

18. Platin. Beim Vermischen von Platinchlorid mit Cyankalium erhält man einen krystallinischen, gelben, im Ueberschusse des Fällungsmittels beim Erwärmen löslichen Niederschlag von Platincyanid. Säuren stellen, indem sie das Cyankalium zersetzen, den Niederschlag wieder her, Salzsäure und Salpetersäure lösen ihn. Aus der salzsauren Lösung fällt Ammoniak Platinsalmiak.

19. Zinn Zinnchlorür und Zinnchlorid geben beim Vermischen mit Cyankalium Niederschläge von Zinnoxydul- und Zinnoxydhydrat. Die Flüssigkeit enthält immer etwas Zinn gelöst, wie man durch Schwefelwasserstoff leicht nachweisen kann, nachdem man das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure gekocht hat. — Behandelt man Zinnsulfür mit einem grossen Ueberschusse von Cyankalium kochend, so löst sich etwas weniges auf, bei Zusatz von Säure zum Filtrat scheidet sich der gelöste Antheil als Sulfid ab.

Wird Zinnsulfid mit Cyankalium erwärmt, so erhält man das Zinn zum Theil in Lösung, theilweise scheidet es sich als Oxydhydrat ab.

20. Antimon. Antimonchlorür verhält sich zu Cyankalium wie Zinnchlorür. Antimonsulfür löst sich bei längerem Kochen mit Cyankalium nach und nach. Antimonsulfid wird von Cyankaliumlösung leicht aufgenommen, Säuren fällen es aus der Lösung unverändert.

21. Chrom. Beim Vermischen von Chromoxydlösungen mit Cyankalium erhält man einen grünen Niederschlag, der sich durch Digestion oder Erwärmen mit sehr viel Cyankalium zu einer gelben Flüssigkeit auflöst, in welcher Säuren keine Fällung bewirken. Dieselbe enthält, wie Boeckmann bereits nachgewiesen hat, Chromcyanidkalium.

Stellen wir nun die bisher betrachteten Metalle nach ihrem Verhalten zu Cyankalium zusammen, so ergeben sich zunächst zwei Hauptabtheilungen.

A. Metalle, welche beim Zusammenbringen ihrer Salze mit Cyankalium keine Verbindung mit Cyan eingehen:

a) solche, die von Cyankalium keine Fällung erleiden, Kali, Natron, Ammoniak.

b) solche, welche durch Cyankalium nur theilweise gefällt werden, Antimon, Zinn.

c) solche, welche aus ihren Lösungen durch Cyankalium vollständig abgeschieden werden, Kalk, Baryt, Strontian (Bittererde), Thonerde, Blei und Wismuth.

B. Metalle, welche beim Zusammenbringen ihrer Lösungen mit Cyankalium in Cyanmetalle übergehen:

a) solche, deren Cyanmetalle in Wasser nicht löslich sind, von Cyankalium aber in der Art aufgenommen werden, dass in Wasser lösliche binäre Verbindungen zweiter Ordnung entstehen. Säuren scheiden aus ihren Lösungen, indem sie das Cyankalium zerlegen, die Cyanmetalle ab. Dieselben sind entweder in Salpetersäure unlöslich, Cyansilber, — oder schwerlöslich, Cyannickel, oder leichtlöslich, Kupfercyanür, Cyanzink, Cyankadmium, Palladiumcyanür, Platincyanid;

b) solche, deren Cyanmetalle in Wasser unlöslich sind, von viel Cyankalium aber gelöst werden. Es bilden sich Verbindungen, in welchen alles Cyan als mit dem schweren Metalle zu einem zusammengesetzten Radikale und dieses mit Kalium zu einer binären Verbindung erster Ordnung (z. B. $Fe\ Cy_3 + 2\ K$) vereinigt gedacht

werden muss. Säuren scheiden aus diesen Verbindungen keine Cyanmetalle ab. Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom, Uran.

c) Quecksilber, dessen Cyanmetall in Wasser löslich ist.

Anwendung des Cyankaliums in der qualitativen Analyse.

1. Zur Erkennung des Nickels neben Kobalt ist das Cyankalium unbedingt allen anderen Reagentien vorzuziehen. Man setzt zur angesäuerten Lösung beider Metalle Cyankalium, bis sich der entstandene Niederschlag im Ueberschusse des Fällungsmittels eben wieder gelöst hat, fügt verdünnte Schwefelsäure zu, erwärmt und lässt stehen. Ein sogleich oder nach einiger Zeit entstehender Niederschlag zeigt die Anwesenheit des Nickels auf eine empfindliche und evidente Art.

2. Zur Trennung der vier Metalle, welche man beim gewöhnlichen Gange der Analyse neben einander in salpetersaurer Lösung erhält, nämlich des Bleis, Wismuths, Kupfers und Cadmiums, giebt das Cyankalium ein sehr geeignetes Mittel ab. Man setzt zu der Lösung Cyankalium im Ueberschusse, Blei und Wismuth werden vollständig abgeschieden und können durch Schwefelsäure leicht getrennt werden; Kupfer und Cadmium lösen sich auf. Zur Lösung setzt man Schwefelwasserstoff im Ueberschusse, erwärmt und setzt noch etwas Cyankalium zu, ein gelber Niederschlag zeigt Cadmium an; zu der davon abfiltrirten Flüssigkeit setzt man Salzsäure, ein schwarzer Niederschlag lässt Kupfer erkennen.

Anwendung des Cyankaliums in der quantitativen Analyse.

1. Zink von Kalk, Baryt und Strontian. Man versetzt die Lösung mit kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaction, alsdann mit Cyankalium im Ueberschusse und erwärmt, die kohlensauren Erden bleiben vollständig ungelöst, das kohlensaure Zinkoxyd löst sich mit Leichtigkeit. Die Lösung kocht man in einem Kölbchen mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, bis die Blausäure verjagt ist und fällt das Zink mit kohlensaurem Natron unter den Vorsichtsmaassregeln, welche bekanntermaassen bei Anwesenheit eines Ammoniaksalzes zu beobachten sind.

2. Zink von Bittererde. Man fällt mit kohlensaurem Kali, setzt eine zur Wiederauflösung des Zinks genügende Menge Cyankalium zu und verdampft das Ganze unter Zusatz einer weiteren Portion kohlensauren Kalis kochend zur Trockne; beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser bleibt die Bittererde ungelöst, das Zink bekommt man als Cyanzink-Cyankalium in Lösung.

3. Zink von Thonerde. Man fügt der Lösung Cyankalium im Ueberschusse zu und vermeidet Erwärmen. Zink wird gelöst, Thonerdehydrat bleibt zurück.

4. Kobalt von Mangan. Ihre Trennung wurde bereits von Liebig nachgewiesen.

5. Kobalt von Kalk, Baryt, Strontian. Man versetzt die angesäuerte Lösung mit Cyankalium im Ueberschusse, erwärmt, fügt kohlensaures Kali zu, kocht und filtrirt das Kobaltcyanidkalium von den kohlensauren alkalischen Erden ab.

6. Kobalt von Thonerde. Man verfährt wie bei der Trennung des Zinks von der Thonerde.

7. Kobalt von Magnesia. Die Scheidung geschieht wie bei Zink von Magnesia.

Dass man aus dem Kobaltcyanidkalium das Kobalt durch Schmelzen mit Salpeter abscheiden und so in wägbare Form bringen könne, ist bereits von Liebig angegeben worden. Der bei dem Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser zurückbleibende schwarze Rückstand von Kobaltoxyd muss, Behufs genauer Bestimmung, in einer Säure gelöst werden. Aus der Lösung fällt man das Kobalt, wie bekannt, am besten mit Aetzkali.

8. Kobalt von Nickel. Man sehe ebenfalls die Abhandlung von Liebig.

9. Kobalt von Zink. Man fügt zur Lösung so viel Cyankalium, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Kobaltcyanür und Cyanzink sich im Ueberschusse vollkommen gelöst hat. Man versetzt nun die klare gelbliche Lösung der gebildeten Doppelcyanüre mit Salzsänre im Ueberschusse, hierdurch erhält man jedenfalls einen weissen Niederschlag von Kobaltcyanidzink. In der Lösung bleibt bei Ueberschuss von Zink, Chlorzink, bei Ueberschuss von Kobalt, Kobaltcyanidkalium gelöst. Man kocht, bis der Niederschlag vollständig aufgelöst und alle Blausäure ausgetrieben ist. Man versetzt jetzt mit Aetzkali, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Kobaltcyanidzink wieder gelöst ist und erwärmt, alsdann wird durch Schwefelwasserstoff das Zink gefällt, in der abfiltrirten Lösung hat man zinkfreies Kobaltcyanidkalium, aus welchem das Kobalt nach der oben angeführten Methode quantitativ bestimmt wird.

Man ersieht leicht, dass mittels Cyankalium auch Nickel, Zink und Kobalt, wenn sie beisammen sind, absolut genau geschieden werden können. Man verfährt zuerst wie eben angegeben. Nach dem Zusatze des Aetzkalis kocht man, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist und hat nun einen Nieder-

schlag von zinkhaltigem Nickeloxyd, in der alkalischen Lösung aber Kobaltcyanidkalium und den grössten Theil des Zinks. Man fällt die abfiltrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff, wodurch Kobalt und Zink getrennt werden. Das zinkhaltige Nickeloxyd wird in Essigsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff das Zink daraus gefällt und der Niederschlag mit dem ersterhaltenen Schwefelzink auf ein Filter gebracht. Das Nickeloxyd wird aus seiner essigsauren Lösung mit Kali gefällt.

10. Nickel von Kalk, Baryt, Strontian. Man setzt zu der Flüssigkeit Cyankalium im Ueberschusse, fügt kohlensaures Kali zu, erhitzt und filtrirt die Lösung des Cyannickel-Cyankaliums von den kohlensauren alkalischen Erden ab. Das Filtrat kocht man längere Zeit mit Salzsäure, bis alle Blausäure verjagt ist; hieran erkennt man die vollständige Zersetzung der Cyanverbindungen. In Lösung ist Chlornickel, fügt man daher Kali zu und kocht, bis alles Ammoniak (durch Zersetzung des cyansauren Kalis entstanden) entwichen ist, so erhält man alles Nickel als Oxydhydrat.

11. Nickel von Magnesia. Man verfährt wie bei der Trennung des Zinks von der Magnesia.

12. Nickel von Thonerde. Ihre Trennung geschieht, wie bei Zink von Thonerde.

13. Blei von Cadmium. Man versetzt die Flüssigkeit mit Cyankalium im Ueberschusse und erhitzt. Alles Blei wird abgeschieden, alles Cadmium als Cyancadmium-Cyankalium gelöst. Aus dieser Lösung kann man das Cadmium entweder mit Schwefelwasserstoff fällen, oder man kocht mit Salzsäure bis zur Verjagung aller Blausäure und fällt mit kohlensaurem Kali. Da der Bleiniederschlag stets kalihaltig ist, so löst man ihn in Salpetersäure, und fällt mit oxalsaurem oder kohlensaurem Ammoniak.

14. Wismuth von Cadmium. Man verfährt gerade, wie bei der Trennung des Bleies von Cadmium. Der Wismuthniederschlag enthält ebenfalls immer Kali, er muss daher in Salpetersäure gelöst und das Wismuth aus der Lösung mit kohlensaurem Ammoniak gefällt werden.

15. Kupfer von Wismuth. Ihre Trennung wird genau wie die des Cadmiums von Wismuth vollführt. Das Cyankupfer-Cyankalium verwandelt man durch längeres Kochen mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure in Chlorkupfer und fällt das Kupfer mit Kali. Auch die Schwefelverbindungen der genannten Metalle lassen sich durch Cyankaliumlösung vollständig trennen. Schwefelkupfer wird leicht und vollständig aufgenommen, Schwefelwismuth bleibt ungelöst.

16. Kupfer von Blei. Zu ihrer Trennung verfährt man genau, wie bei Kupfer und Wismuth.

17. Kupfer von Cadmium. Man setzt zu der Flüssigkeit Cyankalium, bis sich die entstandenen Niederschläge wieder gelöst haben, und leitet in die Lösung, welche Cyankupfer - Cyankalium und Cyancadmium-Cyankalium enthält, Schwefelwasserstoff. Schwefelcadmium wird vollständig niedergeschlagen, Schwefelkupfer bleibt, wenn der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt und noch etwas Cyankalium hinzugefügt wird, vollständig in Lösung. Es lässt sich aus derselben entweder als solches durch Zusatz von Salzsäure fällen, besser aber kocht man mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, bis alle Blausäure verjagt ist und fällt mit Kali.

18. Silber von Blei. Man versetzt mit Cyankalium im Ueberschusse und erwärmt. Das Blei bleibt im Rückstande, das Silber wird als Cyansilber-Cyankalium gelöst, aus der Lösung wird das Cyansilber durch Zusatz von Salpetersäure abgeschieden und als solches gewogen.

19. Silber von Kupfer. Man versetzt mit Cyankalium bis zur Wiederlösung der entstandenen Niederschläge und fällt aus dieser Lösung das Silber entweder mit Schwefelwasserstoff, wobei das Kupfer (wenn nach dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs und nachdem der Ueberschuss des letzteren durch Erwärmen verjagt worden ist, wieder etwas Cyankalium hinzugefügt wird), vollständig gelöst bleibt, oder man versetzt die Lösung der beiden Cyanmetalle in Cyankalium mit Salpetersäure im Ueberschusse, wodurch das Cyansilber vollständig abgeschieden wird, während das Cyankupfer von der Salpetersäure zersetzt und gelöst wird. Die Lösung kocht man, bis alle Blausäure verjagt ist und fällt das Kupfer mit Kali.

20. Silber von Cadmium. Man setzt Cyankalium hinzu, bis zur Wiederlösung der Niederschläge und fällt das Cyansilber durch überschüssig hinzugesetzte Salpetersäure, welche das Cyancadmium leicht zersetzt und löst. Es wird aus der Lösung, nachdem alle Blausäure durch Kochen verjagt ist, mit kohlensaurem Kali gefällt.

21. Silber von Wismuth. Wie Silber von Blei. Wenn gleich das Silber von Wismuth, Cadmium und Kupfer durch Salzsäure auf eine so leichte Art geschieden wird, so können doch gewisse Umstände, namentlich die Anwesenheit des Bleies, die Trennung sehr erschweren. In solchen Fällen gestattet alsdann das Cyankalium eine genaue und äusserst einfache Scheidung der genannten Metalle von Silber.

22. Quecksilber von Silber. In Bezug auf den Werth einer Trennung beider Metalle durch Cyankalium gilt das so eben Angeführte.

Das Quecksilber muss in allen Fällen in Oxyd verwandelt werden, wenn es als Oxydul vorhanden ist. Man setzt zur Lösung Cyankalium bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlags. In der Lösung hat man Cyansilber-Cyankalium und Cyanquecksilber-Cyankalium. Man fügt jetzt Salpetersäure im Ueberschusse hinzu. Hierdurch werden beide Doppelverbindungen zerlegt, indem alles Cyankalium in salpetersaures Kali übergeht. Das unlösliche Cyansilber scheidet sich ab, das lösliche Cyanquecksilber bleibt in der Flüssigkeit. Man schlägt es durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber nieder.

23. Quecksilber von Kupfer. Man verfährt genau, wie bei Cadmium und Kupfer.

24. Quecksilber von Blei. Man versetzt mit Cyankalium im Ueberschusse und erhitzt. Das Blei bleibt vollständig zurück, das Quecksilber wird gelöst; man fällt es als Schwefelquecksilber.

25. Quecksilber von Wismuth. Wie Quecksilber von Blei.

26. Quecksilber von Cadmium. Man versetzt mit Cyankalium bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlags, fügt sehr verdünnte Salpetersäure im Ueberschusse zu und kocht. Das Cyanquecksilber wird nicht zersetzt, das Cyankalium und Cyancadmium aber gehen in salpetersaure Salze über; man fällt, nachdem die Blausäure vollständig verjagt ist, das Cadmium mit kohlensaurem Kali und im Filtrate das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff.

27. Platin von Blei und Wismuth. Man versetzt mit Cyankalium im Ueberschusse. Blei und Wismuth bleiben zurück. Platin kommt als Cyanplatin-Cyankalium in Lösung. Man kocht dieselbe mit Salzsäure, bis die Blausäure verjagt ist, setzt Alkohol zu und fällt das Platin mit Ammoniak als Platinsalmiak.

II. Verhalten des Cyankaliums zu Oxyden, Schwefelmetallen, Salzen etc. auf trockenem Wege.

Das Cyankalium kann in doppelter Weise auf trockenem Wege in Anwendung kommen, nämlich:

1) als Löthrohrreagens;

2) als Aufschliessungs- und Reductionsmittel im Tiegel oder der Glasröhre.

Vor dem Löthrohre wendete man, da das Cyankalium zu leicht schmilzt, stets ein Gemenge von gleichen Theilen wasserfreier Soda und Cyankalium an. Dasselbe verhält sich im Allgemeinen der reinen Soda so ähnlich, dass

es überflüssig erscheint, das Verhalten der Körper zu demselben einzeln zu beschreiben. Folgende wesentliche Vorzüge, welche es vor der Soda auszeichnen, können jedoch nicht unerwähnt bleiben. Einmal gehen die Reductionen mit so ungemeiner Leichtigkeit von Statten, dass auch der wenig Geübte sonst nicht ganz leichte Reductionen, wie die des Zinns aus Zinnoxyd oder Schwefelzinn etc., ohne Schwierigkeit auszuführen im Stande ist, und zweitens zieht sich das geschmolzene Gemenge von Cyankalium mit Soda so leicht in die Kohle, dass man die reducirten Metallkörner stets aufs deutlichste erkennen, leicht ablösen und so weiter prüfen kann. —

Zu den Salzen der Salpetersäure und Chlorsäure verhält sich das Cyankalium eigenthümlich, sie zerlegen sich beim Zusammenschmelzen mit demselben unter heftiger Explosion und Feuererscheinung.

Die reducirenden Eigenschaften des Cyankaliums beim Zusammenschmelzen mit Oxyden und Schwefelmetallen sind aus der Abhandlung von Liebig bereits vollständig bekannt. Eine sehr wichtige Anwendung gestatten dieselben noch in folgenden Fällen:

1. Entdeckung des Arseniks im rohen Schwefelantimon. Es ist bekannt, dass bei Prüfung arsenhaltigen Schwefelantimons vor dem Löthrohre wegen der Bildung von schwefliger Säure der knoblauchartige Geruch des Arsens nicht immer mit Sicherheit zu erkennen ist. Man hat daher vorgeschlagen, aus dem Schwefelantimon zuvor durch Zusammenschmelzen mit Eisen, Glaubersalz und Kohle, oder auf eine sonstige Art das Antimon zu reduciren und dieses alsdann vor dem Löthrohre zu prüfen. Diese Prüfung liesse Nichts zu wünschen übrig, wenn nicht die Darstellung des Regulus wegen der hohen Temperatur, die sie erfordert, für Versuche im Kleinen unbequem wäre. Diesem Uebelstande hilft das Cyankalium ab, indem man im Stande ist, binnen wenigen Minuten in einem kleinen Porzellantiegel aus käuflichem gepulvertem Schwefelantimon durch Zusammenschmelzen mit 3—4 Th. Cyankalium über der Weingeistlampe einen wohlgeflossenen Regulus darzustellen. Arsen geht bei dieser Reduction so wenig als bei der andern verloren.

2. Darstellung von Metallspiegeln aus Arsenverbindungen. Zur Reduction arsenigsaurer und arsensaurer Salze bietet ein Gemenge von gleichen Theilen Soda und Cyankalium ein vortreffliches Mittel dar. Man bringt die völlig trockene Arsenverbindung in ein am einen Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasenes Röhrchen und überschüttet sie mit etwa der sechsfachen Quantität des ebenfalls völlig trockenen Gemenges. Die Kugel darf dadurch nur etwas mehr als halb angefüllt werden, widrigenfalls das schmelzende Cyankalium sich leicht in die Röhre hinaufzieht. Die Reduction erfolgt beim Erhitzen mit der Spirituslampe. Alle diejenigen arsenig-

und arsensauren Salze, deren Basen entweder gar nicht oder zu solchen Arsenmetallen reducirt werden, die in der Hitze ihr Arsen theilweise oder ganz verlieren, liefern beim Zusammenschmelzen mit Cyankalium metallische Spiegel. Aus folgenden Verbindungen des Arsens wurden die schönsten Spiegel erhalten: Arsenige Säure, Schwefelarsen, arseniksaures Kali, -Baryt, -Kalk, -Silberoxyd, arsenigsaures Kupferoxyd. Keine oder unvollkommene Spiegel lieferten arseniksaures Eisenoxyd und Bleioxyd. — Die Methode, Arsenverbindungen mit Cyankalium zu reduciren, verdient wegen ihrer Einfachheit, wegen der Sicherheit ihres Resultats auch bei äusserst kleinen Mengen von Arsenik und wegen der Reinlichkeit, mit der sie ausgeführt werden kann, ganz besondere Beachtung.

Ausser den reducirenden Eigenschaften, welche dem Cyankalium einen so hohen Werth verleihen, hat es noch eine besondere Wirksamkeit als blosses Flussmittel. In folgenden Fällen scheint es als solches Vortheile für die Analyse darzubieten.

Aufschliessung schwefelsaurer alkalischer Erden. Schmilzt man schwefelsauren Kalk, Baryt oder Strontian mit der vier- bis fünffachen Menge des mehr angeführten Gemisches von Soda und Cyankalium zusammen, so erhält man beim Auflösen in Wasser schwefelsaures Natron und kohlensaure alkalische Erden. Die Aufschliessung geht also wie bei der Anwendung von reiner Soda vor sich. Die Gegenwart des leicht schmelzbaren Cyankaliums gewährt aber den Vortheil, dass man nicht, wie bei Soda, oder auch bei Soda und kohlensaurem Kali, eines Platintiegels und einer starken Hitze, sondern nur eines Porzellantiegels und einer einfachen Weingeistlampe bedarf.

Aufschliessung kieselsaurer Verbindungen. Das Cyankalium wirkt hierbei ebenfalls nur als leicht schmelzbares Flussmittel und macht es so möglich, feingepulverte kieselsaure Verbindungen im Porzellantiegel über der Weingeistlampe aufzuschliessen. Diess gewährt in der qualitativen Analyse unter gewissen Umständen grosse Vortheile. Auf 1 Theil der kieselsauren Verbindung nimmt man 5 Th. des Gemenges von Soda mit Cyankalium.

Trennung in Wasser und Säuren unlöslicher Verbindungen von einander, Behufs qualitativer Prüfung. Bei qualitativen Untersuchungen erhält man bekanntlich nach Ausziehung der in Wasser und Säuren löslichen Bestandtheile zuletzt die darin unlöslichen. Es ist bekannt, dass die Trennung dieser Substanzen mit gewissen Unannehmlichkeiten verknüpft ist, die theils auf der Schwierigkeit, das Blei auf nassem Wege vollständig zu entfernen, theils darauf beruhen, dass die zur Aufschliessung mit Soda im Porzellantiegel erforderliche Hitze mit einer Weingeistlampe kaum

zu erreichen ist, bei höherer Temperatur aber der Porzellantiegel angegriffen wird. Diesem Misstande hilft das mit Soda gemengte Cyankalium sehr einfach ab. Schmilzt man nämlich die angeführten Substanzen mit der 4—5fachen Quantität des Gemenges zusammen, so wird das schwefelsaure Bleioxyd reducirt, der schwefelsaure Baryt geht in kohlensauren Baryt über, mit dem Alkali verbindet sich die Kieselsäure. Behandelt man jetzt das Ganze mit Wasser, so bekommt man die letztere in Lösung; durch Essigsäure, womit man den Rückstand übergiesst, wird der kohlensaure Baryt aufgenommen; regulinisches Blei bleibt ungelöst. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLIII. p.* 129—149*)*.

Ueber die Entdeckung der Vermischung von Reismehl oder westindischem Salep mit Kartoffelstärke, von Scharling.

Wenn die genannten Mehlsorten zusammengemahlen sind, kann man sie selbst bei grosser Uebung durchs Mikroskop nicht mehr unterscheiden, da dann der eigenthümliche Glanz der Stärkekörnchen verloren geht.

Conc. Salzs. bildet sowohl mit Reismehl, als mit Kartoffelstärke einen nach Ameisensäure riechenden Schleim, der jedoch nur bei letzterer durchsichtig ist. Verdünnte Salzsäure bewirkt die Schleimbildung bei Reismehl viel langsamer, als bei Stärke. Diess kann man auf folgende Weise praktisch benutzen:

Man wägt 2 gleich grosse Proben, z. B. 1 Quentchen reinen Reismehls und Kartoffelmehls ab, schüttet jede dieser Portionen in einen kleinen porzellanenen Mörser, und giesst dann unter beständigem Umrühren, doppelt so viel einer Mischung gleicher Theile gewöhnlicher Salzsäure und Wasser hinzu. 2 bis 3 Minuten, nachdem man mit dem Umrühren aufgehört hat, welches nur so lange fortgesetzt wird, als nöthig ist, um Mehl und Säure vollständig zu mischen, so wird die Probe des reinen Kartoffelmehls schon eine so steife Gallerte sein, dass die Masse beim Aufziehen des Pistills nicht mehr zusammenfliesst. In der Probe des reinen Reismehls tritt ein ähnlicher Zustand erst nach 20—25 Minuten ein, bisweilen auch bedeutend später, welches von der Feinheit des Mehles abhängig ist; nie aber tritt jener Zustand in den ersten 15 Minuten ein, wenn man keine allzustarke Säure anwendet. Wenn das Reismehl dagegen 20—25 p. c. Kartoffelstärke enthält, wird man häufig schon nach 40—50 Sekunden die Probe zu einer

festen Gallerte verändert finden, wenn die Säure eine Stärke von $13^1/_2$° B. hatte, welche überhaupt die zweckmässigste ist.

Dass man nicht zugleich bestimmen kann, wie viel Kartoffelstärke hinzugesetzt ist, könnte im ersten Augenblicke als ein wesentlicher Mangel dieser Probe angesehen werden; indess wird eine solche Bestimmung weit seltener verlangt, und in solchen Fällen wird es ziemlich leicht sein, das ungefähre Verhältniss zu finden, indem man eine Anzahl Proben reines Reismehl abwägt und diesen verschiedene Quantitäten Stärke beimengt, Bemerkt man darauf die Zeit, welche verfliesst, ehe diese oder jene Probe Reismehl den genannten Schleim bildet, so wird man nachher leicht finden, welche jener Mischungen, die man selbst bereitet, am nächsten eine ähnliche Zeit erfordert. Bei dieser Classe von Versuchen schadet es nicht, dass die Säure etwas schwächer ist, als die früher angeführte, denn man wird alsdann im Stande sein, desto genauer die Zeit zu observiren.

Der sogenannte westindische Salep *(Arrowroot)* verhält sich zur Salzsäure auf gleiche Weise wie das Reismehl, wogegen Stärke von Weizenmehl der Kartoffelstärke in dieser Hinsicht gleicht. Bekanntlich hat Marezeau früher die Salzsäure zur Entdeckung der Kartoffelstärke im Mehle vorgeschlagen, wegen des starken Geruches von Ameisensäure, welchen die Kartoffelstärke, bei der Berührung mit Salzsäure, entwickelt; da dieses Verhältniss aber ebenfalls bei Reismehl und Salep eintritt, so kann man auf diese Weise die Einwirkung der Salzsäure nicht benutzen. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XLII. p. 272—275).*

Kleinere Mittheilungen.

Zusammensetzung des Coniins, von Ortigosa. Das analysirte Coniin war aus dem wasserhaltigen Coniin der Fabrik von Merck dadurch abgeschieden, dass man geschmolzenes Kalihydrat hineinbrachte. Es bildet sich eine conc. Kalilösung, von der das wasserfreie Coniin durch die Pipette abgenommen werden kann. Das Coniin enthält 75,44 — 74, 92 C, 12,17 — 11,98 H. Das orangegelbe, in Wasser lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche Platindoppelsalz besteht aus:

C	28,99	29,09	16	=	1213,60	29,14
H	5,00	5,02	34	=	212,15	5,09
N	4,69	4,55	2	=	177,04	4,25
Cl	31,99	31,92	6	=	1328,00	31,90
Pt	29,33	29,42	1	=	1233,50	29,62
	100,00	100,00			4164,29	100,00.

Das wasserfreie Coniin ist also = $C_{16}\ H_{32}\ N_2$. Wasserfreies Coniin kocht bei 212° C. und lässt sich ohne Rückstand destilliren, wasserhaltiges Coniin lässt dabei einen harzigen Rückstand. Das C. reducirt Silbersalze, fällt Zinnoxydul-, Quecksilberoxydul- und Eisenoxydulsalze wie Ammoniak, giebt mit schwefels. Kupferoxyd einen in W. wenig, in Alkohol und Aether leichtlöslichen N., mit Quecksilberchlorid einen weissen, in W., Alkohol und Aether unlöslichen, bei 100° gelb werdenden N. Mischt man wässrige Coniinlösung mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde, so bilden sich allmälig octaëdrische Krystalle, die beim Erhitzen auf Platinblech sich schwärzen. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLII. p.* 313—315*)*.

Chinoilin. Kocht man nach GERHARDT 1 Th. Chinin mit 4 Th. Kali und 1 Th. W. in einer kleinen Retorte, so wird es braun, es entwickelt sich Wasserstoffgas, und mit den Wasserdämpfen geht ein schweres gelbliches Oel über. Lässt man das Kali nicht schmelzen und ersetzt das Wasser immer, so wird kein Ammoniak gebildet. Das Oel ist deutlich alkalisch und bildet mit Säuren krystallisirbare Salze; mit Platinchlorid ein in kochendem W. lösliches, beim Erkalten in goldgelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Letzteres enthält 28 Pt, 33 C, 3,2 H ist also = $C_{16}\ H_{22}\ N_2\ O_2,\ H_2\ Cl_2 + Pt\ Cl_4$. Nach der bisher angenommenen Formel des Chinins würde also 1 At. Chinin durch Aufnahme von 4 H_2O und Abgabe von $C_4\ O_4$ 2 At. Chinoilin liefern. Auch mit Quecksilberchlorid bildet das Chinoilin ein krystallin. Doppelsalz. — Auch aus Strychnin, Narcotin u. s. w. entstehen durch Einwirkung des Kali neue flüssige Basen, aber der Vorgang ist complicirter. *(Ann. der Chem. u. Ph. XLII. p.* 310—313*)*.

Aloë socotrina und Drachenblut. WELLSTED erzählt in seiner *tour on the Island of Socotra*, dass die Aloë auf dieser Insel auf Kalkfelsen 500—3000′ über dem Meere nur an ganz dürren Stellen wächst. Die Blätter werden das ganze Jahr hindurch gepflückt und in Häute gesteckt, worin sie ihren Saft ausschwitzen. Dieser Saft kommt auf den Markt nach *Muscat*, wo er mit 2—4 Sh. pro Pfd. bezahlt wird. Früher, als der Sultan von *Kisseen* das Monopol der Aloë von Socotra hatte, wurde das Einsammeln ordentlich planmässig betrieben; jetzt kann Jeder zu jeder Zeit sammeln, was der Güte des Productes sehr geschadet hat. 1833 wurden nur 2 Tonnen *Aloë socotr.* exportirt. — Die Drachenblutbäume, aus deren 12 bis 18″ dicken, 10—20′ hohen Stämmen das Harz selbst ausschwitzt, wachsen 800—3000′ über dem Meere. Die beste Sorte, *Moselle* genannt, kostet in *Muscat* 6—8 Rupien das Pfd. Der Begehr ist übrigens so gering und unregelmässig, dass nicht der 10te Theil der wirklich vorhandenen Menge von den Einwohnern gesammelt wird. *(Americ. Journ. of medic. Sc. new Ser. I. p.* 498*)*.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

22. October 1842. №. 45.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Verbindungen des Chlors mit den Basen, von Gay-Lussac.

Nachdem durch Detmer die Unrichtigkeit der Millon'schen Behauptung, dass die Bleichsalze als den Hyperoxyden analoge Oxychlorüre anzusehen seien, dargethan ist, hat man nur noch zwischen den beiden anderen Ansichten zu entscheiden, nämlich der älteren, neuerdings von Martens wieder vertheidigten, dass in den Bleichsalzen das Chlor mit der Basis verbunden sei, und der neueren, nach der diese Salze eine Chlorsäure, Balard's unterchlorige Säure, enthalten. Denn so viel scheint gewiss, dass die bisher angestellten Versuche zu Gunsten der letztern Ansicht (wozu man hier auch die früher zum Beweis der Existenz chlorigsaurer Salze in den Bleichsalzen angestellten Versuche von Berzelius und Soubeiran rechnen kann) noch keineswegs die Unrichtigkeit der älteren, d. h. die wirkliche Bildung von unterchloriger S. im Moment der Verbindung des Chlors mit den Basen, vollständig bewiesen haben. Der Verf. sucht im Folgenden diess auszuführen und erklärt sich für Balard's Ansicht, nur mit der Abweichung, dass er, aus Mangel richtiger Analogien mit der unterschwefligen und unterphosphorigen Säure, die Säure Balard's nicht unterchlorige, sondern chlorige Säure nennt und sie also an die Stelle der früher sogenannten chlorigen Säure setzt, deren Nichtexistenz als besondere Verbindung erwiesen ist.

Schüttelt man in Wasser zertheiltes frisch gefälltes Quecksilberoxyd mit einem Chlorwasser von bekanntem Gehalte, so verschwindet bekanntlich das Oxyd ohne alle Gasentwicklung. Nach dem Klären zeigt die Lösung durch den Chlorometer denselben Chlorgehalt wie vorher (mit Berücksichtigung der geringen Volumenvermehrung durch den Oxydzusatz). Destillirt man von der

Flüssigkeit $\frac{5}{6}$ ab, so zeigt das Product, durch Wasserzusatz auf das ursprüngliche Volumen zurückgeführt, wieder denselben Chlorgehalt, wie vorher. Es setzt sich während der Destillation kein Quecksilberoxyd ab und der Rückstand ist reines krystallisirbares Quecksilberchlorid. Hieraus geht hervor, dass die gebildete Chlorsäure in der Flüssigkeit frei vorhanden bleibt, dass sie genau die dem gebildeten Chlorid entsprechende Sauerstoffmenge aufgenommen hat und dass durch diese Sauerstoffaufnahme der Verlust an Bleichkraft durch das mit dem Quecksilber verbundene Chlor ersetzt worden ist. Wenn man also den Chlorgehalt der Flüssigkeit vor der Behandlung mit Quecksilberoxyd kennt und dann das in dem gebildeten Chlorid enthaltene Quecksilber bestimmt, so hat man alle Data zu Bestimmung der Zusammensetzung der gebildeten Säure. In einem Versuche enthielt die Lösung 581,7 c. c. Chlorgas, mit Quecksilberoxyd bildete sie eine Chloridmenge, aus der durch Kali 2,855 Grm. Oxyd gefällt wurden; diese entsprechen 146 c. c. Sauerstoff oder 292 c. c. Chlorgas, d. h. es ist gerade die Hälfte des Chlors an das Quecksilber gegangen und durch den abgeschiedenen Sauerstoff ersetzt worden, und die gebildete Sauerstoffsäure des Chlors enthält daher gleiche Aequivalente Chlor und Sauerstoff, oder 1 Vol. Chlor und $^1/_2$ Vol. Sauerstoff, wie diess bereits Balard ganz richtig gefunden hat.

Balard stellte die gasförmige chlorige Säure dar, indem er die conc. Lösung über Quecksilber mit trocknem salpeters. Kalk in Berührung brachte. Dieses Verfahren liefert stets ein gelbliches, also noch unreines Gas. Nach folgender Methode erhält man das Gas rein: Man füllte eine 100 — 150 c. c. fassende Flasche mit trocknem Chlorgas; der Stöpsel der Flasche wird am obern Dritttheile mit Talg bestrichen. Vor dem Schliessen der Flasche bringt man eine zu $\frac{2}{3}$ mit fein zertheiltem trocknem Quecksilberoxyde und zu $\frac{1}{3}$ mit Sand gefüllte Röhre hinein, schliesst luftdicht, wirft durch einige Stösse die Röhre um, so dass der Inhalt herausfällt, und schüttelt um. In wenig Secunden ist die Farbe des Chlors völlig verschwunden. Oeffnet man die Flasche unter Quecksilber, so füllt sie sich etwa zur Hälfte; unter Wasser wird das Gas rasch absorbirt. Das so dargestellte Gas ist, so wie seine Auflösungen in Wasser und Alkalien, nie gelb, sondern stets farblos. Das Gas explodirt zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auch die Lösung zersetzt sich bekanntlich rasch, namentlich im Sonnenlichte, und zerfällt in Chlor, Sauerstoff und Chlorsäure. Wasser mag wohl sein 100faches Vol. des Gases absorbiren können.

Nach dem oben Angeführten ist klar, dass das Bleichvermögen (*titre*) einer Lösung von unterchloriger Säure gerade zur Hälfte auf das Chlor, zur Hälfte auf den Sauerstoff zu schieben ist. Zeigte also eine Lösung 1100° Bleichvermögen, so würde sie ihr $5\frac{1}{2}$ f. Vol. unterchlorige Säure oder $5\frac{1}{2}$

Vol. Chlor und $2\frac{3}{4}$ Vol. Sauerstoff enthalten. Bei 100° zersetzt sich die Lösung der Säure gerade wie im Lichte. Es entwickelt sich dabei dem Vol. nach 5mal mehr Chlor, als Sauerstoff. Schwächere Lösungen der Säure (7—800° und darunter) lassen sich ohne bedeutende Zersetzung destilliren. Bei der Destillation sind, wenn man die Producte fractionirt, die ersten Antheile des Destillats sehr concentrirt und werden immer schwächer; so zeigten z. B. die zehn auf einander folgenden gleichen Theile des Destillats von einer Lösung von 909° folgende Grade: 2500; 1925; 1470; 943; 624; 400; 222; 106; 30; 0. Summirt man alle diese Grade und dividirt durch 10, so erhält man 822 statt 909; die Differenz giebt den Betrag der stattgefundenen Zersetzung an. Man muss dabei annehmen, dass die Zersetzung nur an den Wänden des Kolbens, nicht in der ganzen Masse, und allmälig Statt finde, während die dadurch bedingte Gasentwicklung in der Siedhitze die Destillation der unzersetzten Säure sehr befördert, so dass die ersten Destillate, trotz der stattfindenden Zersetzung doch weit concentrirter sind, als die ursprüngliche Lösung. — Bei Lösungen von 6—700° ist die Zersetzung durch die Wärme so unbeträchtlich, dass man aus einer gemischten Lösung von Chlor und unterchloriger Säure das Chlor recht gut dadurch isoliren kann, dass man die Flüssigkeit längere Zeit ins Wasserbad stellt; das Chlor entweicht allein.

Balard betrachtet die unterchlorige Säure als analog der unterschwefligen Säure. Dann müsste aber ihre Formel $Cl_4\ O_2$ sein, insofern für unterschweflige Säure unbestreitbar nicht SO, sondern $S_2\ O_2$ die richtige Formel ist. Versetzt man eine durch Lakmus blau gefärbte bekannte Quantität von kohlensäurefreiem Kali mit unterchloriger S., so bleibt die blaue Farbe so lange bis man nahe zu $\frac{9}{20}$ $Cl_4\ O_2$ zugesetzt hat. Eine Auflösung von unterchlorigsaurem Kali $= Cl_4\ O_2$, K O verliert im Vacuo bei gewöhnlicher Temp. neben Kali und Schwefels. die Hälfte der Säure. Hat man K O gerade mit Cl_2O verbunden und setzt nun noch mehr unterchlorige S. zu, so beginnt alsbald die Umwandlung in chlorsaures Salz; besonders deutlich ist diess, wenn man zu KaO, Cl_2O Chlorgas fügt. In ersterem Falle nämlich rührt die Zersetzung der Lösung nur davon her, dass sich ein saures unterchlorigs. Salz bildet, welches sich leicht zersetzt, im letzteren dagegen wird Chlorkalium und durch den abgeschiedenen Sauerstoff ausserdem noch unterchlorige Säure gebildet, so dass hier zwei Ursachen der Zersetzung concurriren. Die Säure ist also wohl besser chlorige Säure zu nennen, und ihre Formel ist Cl_2O.

Bekanntlich bestimmt man den Gehalt chlorigsaurer Auflösungen dadurch, dass man den Chlorgehalt misst. 1° des Chlorometers ist, auf 1 Litre Flüssigkeit bezogen = 10 c. c. Chlorgas bei 0° und 0,760 Bar.; an Des-

CROIZILLES Alkalimeter ist jeder Grad = 0,05 Grm. conc. Schwefels.; also das einem Litre Chlorgas = 3,1689 Grm. entsprechende Säureäquivalent = 87° 8609. Ein chlorometrischer Grad ist daher = 0,878609. alkalimetrischen Graden, und ein alkalimetrischer Grad = 1,13816 chlorometrischen Graden. Berücksichtigt man nun, dass die chlorometrische Probe bei chlorigs. Lösungen auch den Sauerstoff mit misst und dass also, um den Chlorgehalt zu finden, der gefundene Grad halbirt werden muss, so lassen sich aus diesen Daten leicht Tabellen berechnen, aus denen man die zu Darstellung einer bestimmten chlorigs. Alkalilösung, oder die zu Sättigung einer gegebenen Quantität Alkali von bekanntem alkalimetrischen Grade erforderliche chlorige Säure berechnen kann. — Man wolle z. B. mit 200 c. c. chloriger Säure durch Zusatz von Kali von 100° Alkal. ein neutr. chlorigs. Kali mit dem Gehalte von 1260° Chlor. per Litre darstellen; so ergiebt sich die Gleichung 1000 c. c. : 200 c.c. = 1260° Chlor zu X° Chlor. = 252° Chlor. 252 chlorometrische Grade sind aber = 221,4 Alkalimetergraden. Wäre die Alkalilösung nicht 100, sondern 112° stark, so muss man das Volumen des Alkalis in dem Verhältnisse verringern, also nur 197,6 nehmen.

Die chlorige Säure ist sehr schwach, sie und die Kohlens. treiben sich wechselseitig aus. Viele Oxyde verbinden sich gar nicht oder nur so locker damit, dass sie sie schon bei der Destillation wieder abgeben. Die chlorigs. Salze zersetzen sich selbst in der Kälte, wenn das Licht nicht abgehalten wird; bei 100° zerfallen sie rasch unter Sauerstoffentwicklung in Chlorüre und chlorsaure Salze. Säuren entwickeln die chlorige Säure. Sind chlorigs. Salze mit Chlormetallen gemengt, so entwickelt vorsichtig zugesetzte Schwefelsäure in der Menge, die dem chlorigs. Salze entspricht, nur chlorige S., nicht Chlor, dagegen wird bei Säureüberschuss sogleich Chlor lebhaft entwickelt, indem sowohl das Chlor des Chlormetalls, als das der chlorigen S. entweicht und schwefels. Oxyd zurückbleibt.

Der Vorgang bei Bildung der Bleichsalze ist ganz wie bei Darstellung der chlorigen S. mit Quecksilberoxyd, nur dass die gebildete chlorige Säure nicht frei bleibt, sondern sich mit Alkali verbindet. Will man mit 200 c. c. Kali von 108° ein neutrales Bleichkali darstellen, so hat man 50 : 108 = 200 : X = 432° Alkal., denen 491,685° Chlor. entsprechen. Hat man Braunstein von 85° chlor. Gehalt per 5 Gr., so wird man demnach 28,92 Grm. dieses Braunsteins mit Salzsäure behandeln u. alles Chlor in die 200 c. c. Kali leiten müssen, ohne Chlorgas zu verlieren oder Salzs. in das Kali gelangen zu lassen, wenn man die neutrale Lösung haben will. Wollte man unter denselben Umständen nur ein $\frac{3}{4}$ chlorigs. Kali bilden, so müsste man die Kalimenge als 7 Aequiv. betrachten, welche mit 6 Cl. 3 Ka Cl_2 und

$4 KO, 3 Cl_2O$ geben würde, also von der oben angegebenen Menge Chlor nur $\frac{6}{7}$ entwickeln.

Vergleichen wir das Verhalten der sogenannten Bleichsalze mit dem der chlorigs. Salze, so finden wir ganz dasselbe Verhalten; Schwefels. verhält sich dazu, wie zu einem Gemenge von chlorigs. Salze und Chlormetall, und der Umstand, dass vorsichtiger Zusatz von Schwefels. in kleinen Mengen aus den Bleichsalzen chlorige S. statt Chlor entwickelt, beweist schon, dass hier keine directe Verbindung des Chlors mit einem Oxyde vorhanden sein kann. Man kann diese letztere Zersetzung sehr leicht vornehmen, wenn man 20fach verdünnte Schwefels. durch einen Trichter mit lang und dünn ausgezogener Röhre in die Chlorkalilösung unter kreisförmiger Bewegung der Flasche ausfliessen lässt und damit abbricht, sobald die erste Spur Chlor erscheint. Die Flüssigkeit giebt dann durch Destillation chlorige Säure. Auch der Chlorkalk kann mittels verdünnter Salpeters. zu Darstellung der chlorigen S. benutzt werden. Kohlensäure macht die chlorige S. nur so lange frei, bis sich so viel von letzterer in der Flüssigkeit aufgelöst hat, dass sie nun durch Massenwirkung die weitere Einwirkung der Kohlensäure verhindert. — Chlorgas bewirkt in jedem Falle die Zersetzung des vorhandenen chlorigs. Salzes in der Art, dass es sich mit der Basis verbindet und den frei gewordenen Sauerstoff auf einen Theil der chlorigen S. wirft, wodurch Chlorsäure entsteht. — Bei 100° wirkt die chlorige Säure auf Chlormetalle dergestalt, dass chlors. Salz, Sauerstoff und Chlor resultiren; man kann diess gut zu Darstellung chlors. Salze benutzen. — Erhitzt man die Bleichsalze für sich in ihrer Auflösung, so entwickeln sie, wie die chlorigsauren Salze, Sauerstoffgas und es bilden sich chlorsaure Salze. Die Sauerstoffentwicklung ist um so beträchtlicher, je basischer die Verbindung ist. Der Verf. hat vergleichende Versuche über die Entwicklung von Sauerstoff aus den Lösungen der reinen chlorigs. Salze und der Bleichsalze bei 6—8stündiger Erhitzung im Wasserbade angestellt, und dabei das entwickelte Gas sowohl gemessen, als den Verlust der Lösung an Bleichvermögen bestimmt. Bekanntlich ist in einem neutralen chlorigs. Salze der Sauerstoff dem Vol. nach = dem Chlor. Hätte man also beobachtet, dass 156 c. c. einer chlorigs. Lösung von 648° durch Erhitzung 66 c. c. Sauerstoff verloren und dabei nur 5° Bleichvermögen behalten haben; so haben wir $156 : 643 = 100 : x = 1003{,}08$, wovon die Hälfte 501,54; es ist aber $\frac{66}{501{,}54} = 0{,}13$ (oder 13 p. c.) = dem Sauerstoffverluste des Salzes. Auf diese Art sind die Zahlen berechnet, welche den Sauerstoffverlust in der folgenden Tabelle ergeben:

Chlorigsaure Salze.	Sättigungsgrad.	Sauerstoffverlust.
		p. c.
chlorigs. Kali, sauer.	$\frac{11}{10}$	7,0

Chlorigsaure Salze.	Sättigungsgrad.	Sauerstoffverlust.
		p. c.
chlorigs. Kali, neutr.	$\frac{10}{10}$	13,0
desgl. basisch.	$\frac{9}{10}$	33,0
desgl. -	$\frac{8}{10}$	41—66
desgl. -	$\frac{7}{10}$	13,0
desgl. -	$\frac{5}{10}$	33,0
desgl. -	$\frac{1}{4}$	36,0

Bleichsalze.	Sättigungsgrad.	Sauerstoffverlust.
		p. c.
Chlorkali, sauer	$\frac{11}{10}$	3,0
desgl. neutr.	$\frac{10}{10}$	3—10
desgl. basisch.	$\frac{9}{10}$	21,0
desgl. -	$\frac{8}{10}$	15,0
desgl. -	$\frac{7}{10}$	12,0
desgl. -	$\frac{5}{10}$	37,0
desgl. -	$\frac{1}{4}$	30,0
desgl. mit Braunstein	$\frac{9}{10}$	67—80
desgl. ohne Braunstein	$\frac{9}{10}$	25,0

Man sieht aus dieser Tabelle, dass im Allgemeinen die Zersetzung mit der Zunahme der Basis steigt, dass sich aber manche Anomalien zeigen, die übrigens eben sowohl auf der einen, als der andern Seite bemerkt werden, so dass sie eher einen Beweis für, als gegen die Ansicht von der übereinstimmenden Constitution der chlorigs. Salze und Bleichsalze abgeben.

Als praktische Folgerung ergiebt sich hieraus, dass man bei Darstellung der Bleichsalze die Temperatur nicht mehr, als durchaus nöthig, erhöhen darf. Früher sahen wir, dass die Vermeidung einer Uebersättigung, eines Ueberschreitens der Neutralisation, eine eben so wichtige praktische Regel sei.

Die Berthollet'sche Ansicht, dass sich bei Einwirkung des Chlors auf Basen nur dann chlors. Salz bilde, wenn dieses schwerlöslich (wenigstens in der gegebenen Flüssigkeitsmenge nicht auflöslich) sei, ist offenbar irrig. In den verdünntesten Lösungen und mit allen Basen bilden sich chlors. Salze, sobald nur Chlor im Ueberschusse zugeleitet wied; anfangs entsteht eben so allgemein ein Bleichsalz, d. h. Chlormetall und chlorigsaures Salz, und das chlors. Salz ist nur Zersetzungsproduct des chlorigsauren — daher auch seine Bildung stets von einer Sauerstoffentwicklung begleitet. Uebrigens kann auch die Hitze allein, ohne Chlorüberschuss, die Bildung von chlorsaurem Salze bedingen. Zu Darstellung chlors. Kalis ist es also am besten, das Kali schwach mit Chlor zu übersättigen und die Lösung zu erhitzen; vor Eintritt der Sättigung aber eine Erhitzung zu vermeiden. *(Ann. de Chim. et de Phys. Trois. Sér. V. p.* 273—304*).*

Ueber die Jodverbindungen des Goldes, von Fordos.

Unsere Kenntniss der Jodverbindungen des Goldes beschränkte sich bisher auf das Jodür $Au_2\ J_2$, und auch diese war nicht vollständig; namentlich glaubte Pelletier, dass seine Zusammensetzung nicht zu dem angenommenen Atomgewichte des Goldes passe. Der Verf. lehrt uns diese Verbindung besser kennen, beseitigt Pelletier's Irrthum und macht die Existenz eines Goldjodids wahrscheinlich.

Ueber die Darstellung des Goldjodürs, welches bekanntlich in Frankreich officinell ist, existiren mehrere Vorschriften, die aber meist nicht zu empfehlen sind. Nach dem Code soll man eine Goldchloridlösung durch Jodkalium vollständig fällen und den Niederschlag durch Waschen mit Alkohol schnell von Jod und Chlorkalium befreien. Da aber der Alkohol zersetzend auf das Goldjodür einwirkt, so erhält man ein wenig constantes Product; wenn man nicht das Auswaschen mit Alkohol durch schnelles Umschütteln in kleinen Glascylindern und Decantiren vornehmen, dasselbe möglichst rasch beendigen und dann den zurückgehaltenen Alkohol durch destill. Wasser entfernen will. — Nach Berzelius & Dumas soll man den Niederschlag nicht mit Alkohol waschen, sondern mit Wasser kochen. Man erhält aber dann nur ein Gemenge von Goldjodür und metallischem Golde. — Nach Pelletier soll man Goldpulver mit Hydriodsäure behandeln, der etwas Salpetersäure zugesetzt ist. Die filtrirte braune Lösung, welche der Verf. als jodwasserstoffsaures Goldjodid ansieht, lässt bei Zusatz von Salpetersäure ein Gemenge von Jod und Goldjodür fallen, aus dem man nach Pelletier das Jod durch Kochen entfernen soll. Besser ist es, trockne Wärme anzuwenden. — Bei Behandlung von Goldoxyd mit Jodwasserstoffsäure muss man ein Gemenge von Jod und Goldjodür, bei Ueberschuss der Säure auch jodwasserstoffsaures Goldjodid erhalten. — Der Verf. wendet folgende Abänderung der Methode des Codex an: Goldchloridlösung wird in einem Cylinderglase ganz langsam durch Jodkaliumlösung gefällt, so, dass man nach jedem Zusatze den Niederschlag absetzen lässt. Wenn die Flüssigkeit röthlich zu werden anfängt, setzt man das Fällungsmittel nur noch tropfenweise zu und hört sogleich auf, wenn keine Trübung mehr eintritt. Ein Ueberschuss von Jodkalium, der durch eine dunkle Färbung der Flüssigkeit von aufgelöstem Jod erkannt wird, könnte Bildung eines löslichen Jodsalzes veranlassen. Nach beendigtem Absetzen decantirt man, rührt den Niederschlag wiederholt mit destill. Wasser an, lässt absetzen und decantirt, bis zu völliger Entfernung des Chlorkaliums; nun lässt man auf einem Filter abtropfen, breitet den Niederschlag auf mehrfachem Fliesspapier in einer Schüssel aus und lässt ihn im Trockenofen bei 30—36° C. 3—4 Tage stehen, indem man ihn

täglich 2mal umwendet. Auf diese Art verfliegt alles Jod, ohne die geringste Zersetzung des Jodürs, und man erhält ein ganz constantes Product von den nachher anzugebenden Eigenschaften. — Man kann übrigens die Goldchloridlösung unter gleicher Vorsicht auch mit Jodwasserstoffsäure oder Eisenjodür fällen, namentlich würde frisch bereitetes Eisenjodür, weil es bestimmt ganz neutral ist, zu empfehlen sein, was vielleicht von der Darstellung aller unlöslichen Jodüre gilt; denn das Jodkalium enthält fast stets etwas freies Alkali.

Meillet giebt, als Anhang zu der Abhandlung von Fordos, folgende Darstellungsmethode des Goldjodürs an: Man stellt sich vollkommen neutrales Jodammonium und eben so neutrale Goldlösung dar, beide nur mässig verdünnt, fällt letztere durch das erstere auf die oben angegebene Weise, setzt dann der Flüssigkeit $^1/_3$ ihres Vol. Alkohol zu, lässt absetzen, decantirt, wäscht den Niederschlag durch Decantation mit Alkohol aus, trocknet ihn an der Luft und hebt ihn in verschlossenen, vor dem Lichte geschützten Gläsern auf. Durch das Jodammonium wird die Fällung vollständiger bewirkt, als durch das Jodkalium.

Das reine Goldjodür ist ein citrongelbes — häufig durch freies Gold oder freies Jod etwas grünliches, daher mit der Zeit auch grünlich werdendes Pulver, welches sich schon durch längere Aufbewahrung, selbst in gut verschlossenen Gläsern, allmälig in seine Bestandtheile zersetzt. Eine Temperatur von 50 — 60° C. beschleunigt die Abscheidung von Gold sehr, und bei 120° geschieht die Zersetzung augenblicklich. Eine Temp. von unter 40° C. wird jedoch ohne Zersetzung vertragen. — Das Goldjodür ist geruch- und geschmacklos, so lange es noch kein freies Jod entwickelt, was z. B. bei längerem Verweilen im Munde eintreten muss. — Chlorwasser wirkt nicht ein, wohl aber Chlorgas augenblicklich zersetzend; desgleichen Brom, unter Bildung von Goldchlorid und Goldbromid. Mit Eisenfeile und W. angerührt giebt die Verbindung alles Jod ans Eisen ab und das Gold bleibt zurück.

In Wasser ist es stets unlöslich, wird aber in der Siedehitze davon zersetzt. Kalilauge bewirkt augenblickliche Abscheidung des Goldes. Schwefelsäure und Salpeters. wirken in der Kälte nicht ein, in der Hitze tritt natürlich Zersetzung ein; auch Salzsäure bewirkt erst in der Siedehitze Zersetzung. Jodwasserstoffsäure färbt sich in Berührung mit Goldjodür sogleich röthlich bis braun, unter Abscheidung von etwas Gold. Aehnlich wirkt Jodkalium und Eisenjodür, offenbar durch Bildung löslicher Verbindungen des Goldjodids. Chlornatrium und Chlorammonium wirken selbst in der Wärme nur sehr langsam auf das Goldjodür. Aether zerlegt das Goldjodür in seine Bestandtheile, doch ist in dem Aether stets auch etwas Gold aufgelöst, viel-

leicht als Jodid. Alkohol wirkt wie Aether, nur langsamer. Reibt man Goldjodür mit Zucker zusammen, so wird das erst schön gelbe Pulver bald missfarbig und es entwickelt sich Jod. Dagegen verändert sich ein Gemenge von Goldjodür und *Gummi arabicum*, in Pulver oder mit etwas Wasser zu Pillen gemacht, nicht. Mit Fett zur Salbe gemacht, zersetzt sich das Goldjodür sehr schnell. Speichel wird davon bräunlich violett gefärbt und Magenschleimhaut, bei 36° C. damit in Berührung gebracht, bedeckt sich, unter Zersetzung der Verbindung mit einer röthlichen Schicht.

Zur medicinischen Verwendung innerlich eignet sich also nur die Verbindung mit *Gummi arabicum*; Salben müssen stets frisch bereitet werden.

Die Zusammensetzung des Goldjodürs hatte Pelletier zu 66 Au und 34 J. gefunden; offenbar enthielt sein Jodür viel freies Gold und der Verf. fand dagegen:

Au	61,2	61,1	61,0	61,2	1	=	2486	61,15
J	38,8	38,9	39,0	38,8	2	=	1580	38,85
	100,0	100,0	100,0	100,0			4066	100,00.

Es wird also hierdurch das Aequivalent des Goldes gerade bestätigt. — Der Verf. stellte die Analyse durch einfache Erhitzung in einer bedeckten Kapsel und Wägung des rückständigen Goldes an. Da er die Substanz nicht unter der Luftpumpe trocknen wollte, weil er durch frei werdendes Jod das Instrument zu beschädigen fürchtete, so trocknete er sie so, dass er sie in einem Probeglase mit frisch ausgeglühtem Kalk umgeben unter eine Glocke brachte, die er auf einem Marmortische festkittete, und darin 14 Tage lang stehen liess.

Goldjodid. Die Lösungen, welche durch Einwirkung von Jodkalium und von Jodwasserstoffsäure auf das Goldjodür entstehen, enthalten höchst wahrscheinlich Verbindungen von Goldjodid mit Jodkalium oder Jodwasserstoff. Beim Abdampfen entwickeln sie Jod und lassen Gold fallen. Bei grosser Vorsicht erhält man zuweilen einige in Wasser lösliche Krystallnadeln, welche in der Wärme ebenfalls Jod entwickeln und Gold absetzen. (*J. de Pharm.* 1841. *p.* 653—667).

Ueber das Atomgewicht des Calciums, von Erdmann & Marchand.

Bei Gelegenheit seiner unten folgenden Versuche über das W. hatte Dumas auch einige Analysen isländischen Kalkspaths angestellt, in dem er, durch Glühen 56,12; 56,04; 56,06 p. c. Kalk fand, Zahlen, die nach dem berichtigten Atomgewichte der Kohlensäure auf ein Atomgewicht des Kalks genau = 250 deuten. Die Verf. haben in der That auch diess bestätigt gefunden.

Ihre ersten Analysen wurden mit sehr reinen Stücken von isländischem Doppelspathe (welcher 99,96 p. c. reinen kohlens. Kalk enthielt) angestellt. Derselbe wurde aufs Feinste gepulvert und bei 140—150° getrocknet. Das getrocknete und gewogene Mineral wurde in einem Platintiegel über der Lampe einem mehrstündigen Glühen ausgesetzt, bis drei auf einander folgende Wägungen nicht mehr differirten. Darauf brachte man den nach der letzten Wägung nochmals zum Rothglühen erhitzten Tiegel, noch glühend und mit einem gut schliessenden Deckel bedeckt, in einen Kasten, in welchem sich eine grosse Menge kaustischen Kalkes befand. Nachdem er darin erkaltet war, wurde er nochmals gewogen, was sehr schleunig ausgeführt werden konnte, da das Gewicht schon sehr nahe bekannt war. Diese Operation wurde noch einmal wiederholt, bis zwei auf einander folgende Wägungen vollständig übereinstimmten. Im Wagekasten selbst befanden sich zwei Glaskästen, mit Schwefelsäure und Kalk angefüllt.

Zwei Versuche gaben 56,09 und 56,18 p. c., woraus das Aeq. des Kalks (wenn Kohlensäure 275) = 351,2—352,8.

Die Verf. machten auch einige Versuche, in welchen sie sehr schöne Proben von isländischem Doppelspathe in schwefelsauren Kalk verwandelten, obwohl auch sie wegen der angegebenen Unreinheit des kohlensauren Kalkes kein vollkommen genaues Resultat liefern konnten.

Der getrocknete feingepulverte Kalkspath wurde in einen mit gut schliessendem Deckel versehenen Platintiegel gebracht, in welchen ein kleiner, zugleich tarirter Tiegel gesetzt war; letzterer wurde nach der Wägung der Kalkerde mit Schwefelsäure angefüllt und, während der Deckel fest aufgedrückt war, durch allmäliges Neigen von der Schwefelsäure entleert. Diese floss langsam auf den Kalkspath und trieb die Kohlensäure aus. Der Ueberschuss wurde durch langsam steigende, aber später sehr heftige Glühhitze verjagt, was durch kleine Stückchen von kohlensaurem Ammoniak, die in den kleinen Tiegel gelegt wurden, sehr beschleunigt werden konnte. Bei diesen Versuchen gaben:

2,370 Gr.	Kalkspath	3,225 Gr.	$\dddot{S}Ca$,	100 Th.	$\ddot{C}Ca$ =	136,07 $\dddot{S}Ca$.
4,796 —	—	6,5255 —	—	—	— =	136,06 —
3,065 —	—	4,1690 —	—	—	- =	136,02 —
5,446 —	—	7,4100 —	—	—	— =	136,06 —
					Mittel	136,05 —

Zu einer dritten Reihe von Versuchen über die Zersetzung des kohlensauren Kalkes in der Glühhitze, welche das sicherste Mittel schien, das Atomgewicht des Kalkes festzustellen, benutzten die Verf. nicht mehr den natürlichen kohlensauren Kalk, sondern künstlich dargestellten, der durch Fällung von chemisch reinem, sehr schön krystallisirtem Chlorcalcium mittels

kohlensauren Ammoniaks bereitet worden war. Der sehr lange mit kochendem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde bei 160 — 180° so lange getrocknet, bis drei auf einander folgende Wägungen keine Differenzen mehr zeigten. Vor jeder Wägung liessen die Verf. den Tiegel unter einer Glocke über Schwefelsäure erkalten.

Der genau tarirte Tiegel, der mit gewogener Quantität kohlensauren Kalkes angefüllt, wurde in einen grössern, mit übergreifendem Deckel versehenen Platintiegel, und dieser endlich in einen etwas grössern Chamottetiegel, der gleichfalls gut bedeckt war, gebracht. Die Tiegel wurden in einem sehr gut ziehenden Ofen $1\frac{1}{2}$ — 2 Stunden lang der heftigsten Glühhitze ausgesetzt, darauf noch völlig glühend herausgenommen und beide Platintiegel sogleich in den schon erwähnten Kalkkasten gebracht, wo sie in einer wasser- und kohlensäurefreien Atmosphäre völlig erkalteten, worauf der kleine, die gebrannte Kalkerde enthaltende Tiegel schnell gewogen wurde.

Nach beendeter Wägung wurde die Kalkerde, welche die Form des Tiegels beibehalten hatte, indessen ziemlich stark zusammengesintert war, herausgenommen, was sehr leicht geschah, der Tiegel selbst sehr sorgfältig von den anhängenden Kalkstäubchen gereinigt und wiederum tarirt. Diese Vorsicht war sehr nothwendig, denn fast nach einem jeden Versuche hatte sich die Tara ein wenig geändert, wenn gleich meist um so geringe Grössen, dass sie auf das Resultat keinen wesentlichen Einfluss haben konnten.

Ein geringer unvermeidlicher Fehler dieser Methode lag darin, dass nach dem Glühen die Atmosphäre in den Platintiegeln zum Theil aus Kohlensäure bestand, welche von der kaustischen Kalkerde wieder absorbirt werden musste, daher das Gewicht der zurückgebliebenen Kalkerde nothwendig etwas zu hoch ausfiel. Indessen war der leere Raum, welcher sich in beiden Tiegeln befand, so unbedeutend, dass der daraus entstehende Fehler kaum einen merklichen Einfluss auf das Resultat haben konnte. Der Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln betrug höchstens 1 Cb.C., welcher bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 2 Mgr. Kohlensäure fassen würde; da aber die Temperatur, bei welcher die Tiegel in den Kalkkasten gebracht wurden, fast noch Weissglühhitze war, so möchte wohl kaum ein halbes Mgr. Kohlensäure sich in dieser Atmosphäre befunden haben. Leichter wäre ein Fehler im entgegengesetzten Sinne denkbar; es könnte nämlich durch die sich entwickelnde Kohlensäure mechanisch etwas von der festen Substanz fortgerissen und dadurch ein zu bedeutender Gewichtsverlust herbeigeführt werden. Wenn der pulverförmige kohlensaure Kalk sehr fest in den Tiegel eingestampft wird, kann ein solcher Umstand wohl eintreten, und wenn er auch nur von wenig Einfluss ist, so macht er sich doch alsbald bemerkbar. In einem Falle, wo der Kalk sehr fest in den Tiegel eingestampft worden

war, zeigte sich in der That ein solcher zu grosser Glühverlust, welchen man keiner andern Ursache zuschreiben konnte. Hierbei zeigten sich im äussern Platintiegel Spuren von Kalk. Die übrigen Versuche gaben:

$$\frac{\begin{array}{r}56{,}03\\55{,}98\\56{,}00\\55{,}99\\\hline 224{,}00\end{array}}{4} = 56{,}00\ CaO.$$

Die Differenz, welche zwischen diesen Zahlen und den bisher angenommenen Statt findet, ist zu beträchtlich, als dass man sich mit diesen Versuchen hätte begnügen sollen. Nach den älteren Annahmen für das Atomgewicht des Kohlenstoffes und der Kalkerde waren in dem kohlensauren Kalke 56,292 p. c. CaO enthalten, und bei der Annahme für $CO_2 = 275$ und der Beibehaltung des bisherigen Kalkatoms würde sich, wie angeführt, diese Zahl in 56,43 verwandelt haben, mit der auch die Angaben einiger Chemiker übereinstimmen, während andere ein abweichendes Resultat erhielten.

Um bei der Bestimmung der Zusammensetzung des kohlensauren Kalkes einem Fehler, der in der angewandten Methode begründet sein könnte, zu begegnen, wandte man endlich eine zweite Art der Analyse an, welche gleichfalls durch ihre Einfachheit eine genaue und sichere Ausführung gestattete.

Man trieb nämlich aus einer gewogenen Quantität von kohlensaurem Kalk durch eine gewogene Säuremenge die Kohlensäure aus und bestimmte den Verlust. Fritzsche, welcher schon früher auf diese Weise die Analyse der kohlensauren Salze ausgeführt hat, bediente sich dazu eines recht zweckmässigen Apparates, bei welchem jedoch die Manipulation nicht sehr bequem ist und welcher überdiess nicht grosse Quantitäten anzuwenden gestattet. Die Verf. wandten folgenden Apparat an.

Ein weites Glasrohr von 1—1½ Zoll Durchmesser und 6—8 Zoll Länge war zur Aufnahme des kohlensauren Salzes bestimmt. Ein gut passender, mit Siegellack überzogener, doppelt durchbohrter Kork verschliesst dasselbe, nachdem die zu untersuchende Substanz und ein kleines ½ Zoll weites Reagensgläschen, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gefüllt, hineingebracht worden ist. Durch den Kork gehen 2 Röhren, eine enge, welche oberhalb rechtwinklig gebogen und in eine dünne Spitze ausgezogen ist, und eine weitere, welche Chlorcalcium enthält. Der ganze Apparat wiegt ungefähr 40—50 Gr. Hat man das Gewicht der angewandten Substanz bestimmt und den Apparat so zusammengesetzt, dass er luftdicht schliesst, so macht man vorsichtig an der dünnen ausgezogenen Spitze der einen Röhre

einen scharfen Feilstrich, ohne sie abzubrechen, tarirt jetzt den Apparat mit der Substanz, neigt das Glas, dass die Säure auf das Salz langsam fliesst und kein heftiges Schäumen eintritt, und wiederholt diess so oft, bis das kleine Reagensglas ausgeleert und das kohlensaure Salz gänzlich zersetzt ist. Die Reaction kann durch gelinde Wärme unterstützt werden. Nach einiger Zeit sprengt man die angefeilte Spitze durch eine Sprengkohle ab, legt sie auf die Wage, bindet mit einer Kautschukröhre ein Chlorcalciumrohr an die geöffnete Glasröhre und zieht langsam trockne Luft durch den Apparat, etwa 10—20mal so viel, als sein Volumen beträgt. Der Apparat wird sodann mit der Spitze zusammen gewogen; der Gewichtsverlust giebt unmittelbar die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure.

Wenn gleich der schwefelsaure Kalk in Wasser fast unlöslich ist, so ist doch die Anwendung der Schwefelsäure räthlicher als die der verdünnten Chlorwasserstoffsäure, da sich von letzterer, selbst wenn sie mit vielem W. verdünnt ist, leicht ein wenig verflüchtigen und somit einen zu starken Gewichtsverlust herbeiführen könnte.

1) 3,5385 Gr. verloren 1,557 Gr. $\dot{C}$ = 44,00 p.C.
2) 3,2125 — — 1,413 — $\dot{C}$ = 43,98 —

Es ergiebt sich also auch aus diesen Versuchen für die Zusammensetzung der kohlensauren Kalkerde ganz nahe das Verhältniss von:

56,00 Kalkerde,
44,00 Kohlensäure.

Das richtige arithmetische Mittel, aus den Versuchen beider Reihen zusammengenommen, ist:

56,003 Kalkerde,
43,997 Kohlensäure.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, werden diese Verhältnisse kaum verändert. Eben so ist eine Reduction der gefundenen Gewichte auf den leeren Raum bei der nahen Uebereinstimmung der specifischen Gewichte des kaustischen und des kohlensauren Kalkes und der verhältnissmässig geringen Mengen der angewandten Substanz ohne Einfluss auf das Resultat.

Wir haben also fast genau auf 275 Th. Kohlensäure 350 Th. Kalkerde. Das Atomgewicht des Calciums ist hiernach = 250. *(J. für pr. Chem. XXVI. p. 472—478).*

Ueber das Atomgewicht des Wasserstoffs, von Dumas.

Bekanntlich ist nach Berzelius das Wasser aus 100 Wasserstoff und 801 Sauerstoff zusammengesetzt. Er hat diess daraus geschlossen, dass

drei, durch Reduction von Kupferoxyd mittels Wasserstoffgas angestellte Versuche 805, 804 und 793, im Mittel 801 O auf 100 H geben. Aus diesen, so stark differirenden Versuchen liesse sich eben so gut schliessen, dass das Verhältniss 1 : 8 das richtige sei; sie sind zu ungenau, um für einen Fehler von $\frac{1}{800}$ im Mittel von nur 3 Versuchen stehen zu können. Diese Ungenauigkeit liegt theils darin, dass das Gewicht des gebildeten Wassers und des angewendeten Sauerstoffs nicht auf den luftleeren Raum zurückgeführt wurde, theils darin, dass man einen durch eine Chlorcalciumröhre rasch gegangenen Gasstrom als völlig trocken annahm, theils endlich in den zu geringen Quantitäten, mit welchen die Versuche angestellt wurden. Dumas hielt es nicht für unnöthig, die Atomgewichtsbestimmung des Wasserstoffs mit Hülfe aller möglichen Vorsichtsmaassregeln zu wiederholen.

Da das anzuwendende Wasserstoffgas chemisch rein sein muss, so wurde es aus Zink mittels chemisch reiner Schwefels. (um Stickstoffoxyde zu vermeiden) entwickelt, und dann durch salpeters. Bleilösung und salpeters. Silberlösung in Uförmigen mit Glasstücken erfüllten Röhren von etwa 1 Meter Länge geleitet, um Schwefelwasserstoff und Arsenikwasserstoff wegzunehmen. In Röhren, welche Bimsstein und Kalilauge, und zuletzt reines trocknes Aetzkali enthalten, wurde dann das Gas entwässert. Die vollständige Trocknung erfordert jedoch, das Gas schliesslich noch durch concentrirte Schwefelsäure (bei 0°) oder wasserfreie Phosphorsäure (mit Bimssteinstücken gemengt) zu leiten.

Das so gereinigte Wasserstoffgas liess man nun durch zweihalsige Ballons von hartem Glase streichen, in denen sich Kupferoxyd befand. Diese Ballons hatten einerseits einen kurzen, durch Hahn verschliessbaren Hals zu Verbindung mit der Gasleitung, andrerseits einen längern Hals zu Entwicklung der Producte. Man brachte das Kupferoxyd hinein, überzeugte sich vom luftdichten Schlusse der Hähne, erhitzte dann den Ballon zum Glühen, liess mittels eines Aspirators 15 — 20 Litres trockne Luft durchstreichen, dann bei fortgesetzter Durchleitung von trockner Luft erkalten, machte ihn dann luftleer und wog ihn. Nun setzte man ihn einerseits mit dem Gasapparate — aus dem durch stundenlange Gasentwicklung die atmosph. Luft völlig vertrieben war, andrerseits mit den gewogenen Apparaten zusammen, in denen sich das gebildete Wasser sammeln sollte, und die von derselben Einrichtung waren, wie die zu Trocknung des Wasserstoffs angewendeten. Nun erhitzte man das Kupferoxyd zum Rothglühen und liess das Gas 10 bis 12 Stunden lang hindurchströmen. Nach Beendigung des Versuchs wurde durch Wägungen das gebildete Wasser und der Gewichtsverlust des Kupferoxyds bestimmt; der Unterschied beider Grössen gab natürlich den Wasserstoff. In jedem Versuche wurden durchschnittlich 50 Gr. Wasser

gebildet. Die Resultate der 19 Versuche sind in folgender Tabelle enthalten:

Gew. des luftleeren Ballons mit Kupferoxyd.	Gew. des luftleeren Ballons mit reducirt. Kupfer.	Gew. d. Gefässe zum Auffangen des Wassers.	Gewicht der Gefässe mit dem Wasser.	Verbrauchtes Sauerstoffgas.	Gewonnenes Wasser.	Rohes Aeq. des Wasserstoffes.	Corrigirtes Aequiv., in Bezug auf die in der Schwefelsäure enthalt. Luft.
291,985	278.806	480,807	495,634	13,179	14,827	1250,5	1249,6
344,548	324,186	488,227	511,132	20,362	22,905	1249,0	1248,0
316,671	296,175	439,711	462,764	20,495	23,053	1248,1	1247,2
625,829	568,825	884,190	948,323	57,004	64,044	1250,6	1249,0
804,546	728,182	887,331	973,291	76,364	85.960	1256,2	1254,6
533,726	490,155	867,159	916,206	43,571	49,047	1256,3	1255,0
661,915	627,104	839,304	878,482	34,811	39,178	1254,6	1253,3
612,625	566,738	824,624	876,244	45,887	51,623	1250,0	1249,0
904,643	844,612	822,660	890,246	60,031	67,586	1258,3	1255,1
642,325	590,487	741,095	799,417	51,838	58,320	1250,4	1248,9
587,645	535,137	874.832	933,910	52,508	59,078	1251,2	1249,0
673,280	613,492	931.487	998,700	99,789	67,282	1253,3	1250,8
660,855	598,765	682,374	752,273	62,090	69,899	1257,7	1254,8
642,325	590,487	741,097	799,455	51,838	58,360	1258,1	1256,2
937,845	881,362	1064,762	1128,319	56.483	63,577	1255,8	1252,2
756,352	719,563	878,640	920,030	36,789	41,390	1250,6	1249,1
754,162	720,000	887,817	926,275	34,162	38,458	1257,3	1255,1
759,762	727,632	888,662	924,837	32,133	36,175	1257,5	1254,7
747,652	716,825	877,862	912,539	30,827	34,677	1248,8	1248,0
					Mittel	1253,3	1251,5

So wenig nun der Verf. glaubt, dass es ihm gelungen sei, alle Fehler zu vermeiden, so scheint doch so viel gewiss zu sein, dass das Verhältniss der Atomgewichte von H : O = 1 : 8 für alle Zwecke genau genug ist. (*Comptes rendus* 1842. *Prem. Sem. No.* 15).

Kleinere Mittheilungen.

Urin der Schwangeren. LUBANSKI giebt an, dass der Urin in der Schwangerschaft meist heller, wenig sauer, zuweilen neutral und selbst alkalisch sei, und dass die Kalksalze darin in geringerer Menge vorkommen. DONNÉ fand, dass man durch Chlorcalcium aus normalem Urin mindestens $\frac{1}{3}$ mehr Kalksalze fällen könne als aus dem Urine Schwangerer. Man muss natürlich den Harn vor der Fällung durch etwas Ammoniak schwach alkalisch machen. D. und L. glauben, dass sich dieser Umstand diagnostisch benutzen lasse und dass er mit der Knochenbildung im Fötus zusammenhänge. (*Ann. d'Obstétr.* 1842. *Janv. No.* 1.)

Destillirte Wässer bereitet JÄSSING auf folgende Weise: Eine zinnerne Blase wird in den Dampfkessel eingesetzt; 1″ über dem Boden hat sie einen durchlöcherten Doppelboden. Der Raum über diesem wird mit der auszuziehenden Substanz gefüllt. Unter den Doppelboden gelangen die Wasserdämpfe aus dem Kessel durch ein zinnernes Rohr und nehmen, indem sie durch das Kraut u. s. w. emporsteigen, alle flüchtigen Bestandtheile mit sich. Mit dem Wasser werden 20 Unzenflaschen ganz voll gefüllt, unter öfterem Aufsetzen zu Entfernung der Luft im Dampfapparate erhitzt, dann noch heiss und ohne Kork mit feuchter Blase überbunden, die man dann mit Lack überzieht. Die Aufbewahrung geschieht in kühlen dunkeln Schränken. Die Flaschen für den Gebrauch kommen verkorkt in Blechbüchsen zu stehen. Besonders gut halten sich so Fruchtwässer, als *Aqua duplex* oder *triplex* bereitet. (*Arch. der Pharm, XXX. p.* 67—69).

Destillirte Wässer. MÜLLER ist der Ansicht — die BRANDES nicht theilt, — dass die schlechte Haltbarkeit destillirter Wässer grossentheils der Unreinheit des Brunnenwassers zuzuschreiben sei, und dass man daher vor Allem ein möglichst reines, auch von Kohlensäure freies Wasser anwenden solle. Er wendet reines Fluss-, Regen- oder Schneewasser an, und setzt obenein bei der Destillation per Pfd. Destillat $^1/_2$ Unze Holzkohlenpulver zu. Er will bemerkt haben, dass sich dann das äther. Oel reichlicher und inniger mit dem Wasser verbinde und dass das Product sich besser halte. Um haltbare Wässer zu erlangen, soll man übrigens nur frische und gute Vegetabilien anwenden, die Wässer nicht gleich in die Standgefässe bringen, das oben schwimmende äther. Oel nicht absondern, beim Einfassen jedesmal gut umschütteln und die Wässer in steinernen Flaschen mit Schrauben an luftigen, trocknen und kühlen Orten aufbewahren. (*Arch. der Pharm. XXX. p.* 69—71).

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

26. October 1842. №. 46.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber das Atomgewicht des Wasserstoffs, von Erdmann und Marchand.

Die Verf. sind zu demselben Resultate gekommen, wie Dumas, ohne doch die grosse Aengstlichkeit des letztern in Bezug auf die anzuwendenden Vorsichtsmaassregeln getheilt zu haben. Sie wendeten dieselbe Methode an.

Das Wasserstoffgas wurde aus Zink, Schwefelsäure und Wasser entwickelt. Das angewandte Zink war aus der chemischen Fabrik zu Schönebeck als chemisch rein bezogen und enthielt nur etwas Blei und Zinn, mit sehr geringen Spuren von Eisen und Kohle, war aber von Arsenik und Schwefel frei. Die Schwefelsäure war bis auf Spuren von Eisen vollkommen rein; das Wasser wurde vor dem Einfüllen in den Ballon durch Kochen luftleer gemacht. Als Entwicklungsgefäss diente ein gläserner, mit Sicherheitsrohr und Entwickelungsrohr versehener Schwefelsäureballon.

Das aus dem Entwickelungsrohre tretende Gas wurde zunächst durch eine Reihe von Woulf'schen Flaschen geleitet, von denen die erste concentrirte Kalilauge, die zweite eine Auflösung von Quecksilberchlorid, die dritte concentrirte Schwefelsäure enthielt, um das Gas von etwa vorhandenen Spuren von Arsenik- oder Schwefelwasserstoffgas, so wie von dem grössten Theile des darin enthaltenen Wasserdampfes zu befreien. Aus der dritten Flasche trat das Gas zuerst in eine weite, mit Chlorcalcium gefüllte Röhre und aus dieser in eine mit einem Hahne versehene dreischenklige metallene Röhre, wie die Verf. dieselbe bei den Stickstoffbestimmungen anwenden.

Der zur Seite austretende Schenkel war durch ein Kautschukrohr mit einem 30 Zoll langen, niederwärts gehenden und in Quecksilber eintauchen-

den Glasrohre versehen, so dass das Gas nach Verschliessung des Hahnes durch das Quecksilber austreten musste, während es, so lange der Hahn offen stand, durch das offene Hauptrohr entwich. Aus diesem gelangte das bereits ausgetrocknete Gas in eine 3 Fuss lange, weite, Uförmig gebogene und mit Stücken und grobem Pulver von geschmolzenem Aetzkali gefüllte Röhre, durch welche es, auch bei raschem Gange der Entwickelung, vollkommen trocken heraustrat, wie wir uns durch directe Versuche mit vorgelegten gewogenen Chlorcalciumröhren überzeugt haben. Aus der Kaliröhre gelangte das Gas in den zur Reduction des Kupferoxyds bestimmten Apparat.

Zur Aufnahme des Kupferoxyds dienten $3^1/_2$ Fuss lange, $1-1^1/_2$ Zoll weite Glasröhren, welche an dem einen Ende, das dem Wasserstoffentwickelungsapparate zugekehrt war, in Hälse ausliefen, eben weit genug, um das Kupferoxyd einzufüllen, während an dem andern enge, in Form eines Schwanenhalses gebogene und zur Spitze ausgezogene Röhren angelöthet waren, die zur Ableitung des gebildeten Wassers dienten. Die Reductionsröhren wurden, vor der Anwendung, mittels der Luftpumpe ausgetrocknet, mit trockener Luft gefüllt und bei bestimmter Temperatur gewogen.

Das angewandte Kupferoxyd war theils durch Glühen von salpetersaurem Salze erhalten, theils wurde käuflicher Kupferglühspan benutzt, welcher einen Antheil Kupferoxydul enthielt und dessen spec. Gewicht 6,04 war.

Bei Füllung der Röhren wurde zuerst in das vordere, mit der Spitze versehene Ende ein Wickel von feinen Kupferspänen eingeschoben, um das Hineinfallen von Kupferoxyd in den gebogenen Hals zu verhindern, sodann das Oxyd eingefüllt und so weit durch Aufklopfen zusammengerüttelt, dass das Gas frei über das Oxyd hinstreichen konnte. Die gefüllte Röhre wurde in eine aus starkem Messingbleche zusammengebogene und mit Magnesia ausgefütterte Röhre gelegt, so dass das Glas durchaus nicht mit der Asche und den Kohlen in Berührung kommen konnte. Sie wurde an dem einen Ende mit einer langen Röhre voll Aetzkalistücken verbunden und sodann zum gelinden Glühen erhitzt, während mittels einer am anderen Ende angebrachten Hand-Luftpumpe Luft durch die Röhre gezogen wurde. In einigen Fällen wurde der Luftstrom durch ein Gasometer hervorgebracht. Die ausgeglühte und im trockenen Luftstrome erkaltete Röhre wurde bei derselben Temperatur wie die leere Röhre gewogen, um die Menge des angewandten Kupferoxyds zu erfahren.

An den Hals der gewogenen und in die Messingröhre und den Ofen zurückgebrachten Röhre wurde der zur Aufsammlung des Wassers bestimmte Apparat angelegt, welcher aus einem zweihalsigen Kolben von dünnem Glase und zwei damit durch Kautschukröhren in Verbindung gesetzten Chlorcalciumröhren bestand. Die erste, unmittelbar an den Kolben befestigte, war mit

einer ebenfalls mit Chlorcalciumstücken gefüllten Kugel versehen. Das zweite Chlorcalciumrohr zeigte, als es für sich allein vor und nach dem Versuche gewogen wurde, keine Gewichtsveränderung. Mit dieser zweiten Chlorcalciumröhre stand ein Rohr in Verbindung, das mit Kalistücken gefüllt war, um den Einfluss der äussern Luft abzuhalten, und an dieses war endlich eine Handluftpumpe befestigt. Durch ein am unteren Theile derselben angebrachtes horizontales Rohr, das mit einem abwärts gehenden und in Quecksilber getauchten Rohre in Verbindung stand, konnte das Gas bei offen stehendem Hahne entweichen, während man nach Verschliessung desselben und Absperrung des zweiten, hinter der Reductionsröhre befindlichen Hahnes den Apparat auspumpen konnte.

Diess war im Allgemeinen die Einrichtung des Apparates bei den ersten 3 Versuchen, von der man jedoch bei den späteren etwas abwich. So brachte man, um den nachtheiligen Einfluss der kleinen Sauerstoffmenge zu beseitigen, welche in der angewandten, allmälig nachgefüllten Schwefelsäure aufgelöst sein konnte, in den letzten 5 Versuchen zwischen den Woulf'schen Flaschen und der Chlorcalciumröhre eine mit feinzertheiltem Kupfer gefüllte Röhre an, die während der ganzen Dauer des Versuches im Glühen erhalten wurde. In der That scheint diese Vorsichtsmaassregel auf die Genauigkeit dieser späteren Versuche einen günstigen Einfluss ausgeübt zu haben.

Ferner wurden die mit Kupferoxyd gefüllten Röhren in einigen Fällen, nachdem sie an der einen Seite mit einem kleinen Hahne versehen, an der andern abgeschmolzen worden waren, luftleer gemacht und luftleer gewogen. Auf gleiche Weise erfolgte die Wägung nach der Reduction. Bei den ersten 4 Versuchen, in welchen diess nicht geschah, wurde die Anbringung einer kleinen Correction nöthig gefunden, in Bezug auf die ungleiche Verdichtung, welche die atmosphärische Luft im Kupferoxyde und im feinzertheilten metallischen Kupfer erleidet. Die Thatsachen, welche dieser Correction zu Grunde liegen, sind folgende.

Eine Röhre von bekanntem Rauminhalte wurde mit Kupferglühspan oder dem daraus reducirten Kupfer gefüllt, gewogen und aus dem gefundenen Gewichte, verglichen mit dem spec. Gew. des Oxyds (6,10) oder des Metalles (8,94), das Volumen der noch in der Röhre vorhandenen Luft gefunden. Darauf wurde durch die Röhre 12—15 Stunden lang ein Strom von chemisch reiner Kohlensäure geleitet und das hindurchgehende Gas über ausgekochtem Quecksilber und ausgekochter Kalilauge aufgefangen, wobei die Kalilauge die Kohlensäure aufnahm, während die ausgetriebene atmosphärische Luft übrig blieb. Im Mittel aus drei unter einander allerdings nicht ganz genau übereinstimmenden Versuchen ergab sich, dass 100 Gr. Kupferoxyd

(Glühspan) 5,5 Cb. C. Luft, 100 Gr. reducirtes Kupfer dagegen 18,0 Cb. C Luft condensirt enthielten. Barometer- und Thermometerstand blieben bei diesen Versuchen unbeachtet, da dieselben ihrer Natur nach ein sehr genaues Resultat nicht wohl geben konnten.

Zu den Wägungen diente bei den Versuchen im grössten Maassstabe, wobei die zu bestimmenden Lasten auf mehr als 700 Gr. stiegen, eine vom Mechanikus Hoffmann für das Leipziger Laboratorium gefertigte Wage, welche bei 2 Kilogr. Belastung noch mit Sicherheit 1 Mgr. angiebt. Zu den übrigen, mit kleineren Mengen ausgeführten Versuchen brauchte man eine Wage von Oertling in Berlin, welche die gleiche Empfindlichkeit bei 300 Gr. Belastung zeigt. Die für die Wägung ziemlich unbequeme Form der Reductionsröhren machte natürlich eine besondere Construction der Behältnisse für die Wagen nöthig, führte aber sonst keine weiteren Schwierigkeiten herbei. Die Luft in den Behältern der Wagen wurde durch grosse, mit Aetzkalk und geglühter Pottasche gefüllte Schalen trocken erhalten. Die Wägungen geschahen bei 12—15°, und die Apparate wurden vor der Wägung so lange im trocknen Raume gelassen, bis sich mit Sicherheit annehmen liess, dass sie die Temperatur der Wage angenommen haben würden. Die gefundenen Gewichte des Wassers, des Kupferoxyds und des reducirten Kupfers wurden, so weit es nöthig war, d. h. in sofern die Wägung nicht in den ausgepumpten Röhren geschehen war, auf den luftleeren Raum reducirt.

Nachdem der zur Entwickelung des Wasserstoffgases bestimmte Ballon mit ausgekochtem Wasser vollgefüllt und das Zink nebst einer Portion Säure eingebracht worden war, wurde der Kork aufgesetzt und verkittet, und die Ableitungsröhre verschlossen, so dass ein Theil der Flüssigkeit durch das Sicherheitsrohr entweichen musste. Darauf wurde das Entwickelungsgefäss mit dem übrigen Apparate in Communication gesetzt und mehrere Stunden lang Wasserstoffgas durch den Apparat strömen gelassen, um alle atmosphärische Luft aus demselben zu vertreiben. Um diesen Zweck noch sicherer zu erreichen, und die im Kupferoxyde condensirte Luft vollständig zu entfernen, wurde von Zeit zu Zeit der zwischen dem Entwickelungsapparate und der Reductionsröhre angebrachte Hahn geschlossen und der Apparat ausgepumpt. Nach vollständiger Anfüllung des Apparates mit Wasserstoffgas wurde die Reductionsröhre durch Umgebung mit glühenden Kohlen zum gelinden Glühen erhitzt, worauf die Wasserbildung erfolgte. Um die Röhren nicht zu gefährden und eine Erweichung oder ein Anhaften derselben an die Umgebung zu verhüten, wurde die Erhitzung auch gegen Ende der Reduction nicht beträchtlich gesteigert. Sobald die Wasserbildung aufhörte, was bei den grössten Versuchen schon nach 5—6 Stunden der Fall war, wurden die Kohlen entfernt und der Apparat erkalten gelassen, indem fortwährend Was-

serstoffgas durch denselben strömte. Nach dem Erkalten wurde die Verbindung zwischen den zur Austrocknung des Gases bestimmten Röhren und dem Entwicklungsapparate gelöst und langsam atmosphärische Luft mittels der am Ende befindlichen Luftpumpe durch den Apparat gezogen, darauf der Hahn geschlossen, der Apparat ausgepumpt, aufs Neue mit trockner Luft gefüllt und so abwechselnd fortgefahren, bis alles darin enthaltene Wasserstoffgas verdrängt sein musste. Zuletzt wurde die Spitze der Reductionsröhre abgeschmolzen und nach Beobachtung der schon angeführten Vorsichtsmaassregeln zur Wägung geschritten.

Die Reinheit des angewandten Wasserstoffgases ergab sich daraus, dass die in den WOULF'schen Flaschen enthaltenen, zur Reinigung des Gases bestimmten Reagentien durchaus keine sichtbare Veränderung erlitten, dass namentlich keine Trübung der Chlorquecksilberlösung eintrat. Indessen besass das Gas doch in dem Zustande, wie es sich aus der Flüssigkeit entwickelte, einen schwachen Geruch. Dagegen strömte es aus den zur Reinigung bestimmten Apparaten vollkommen geruchlos aus. Zum Ueberflusse wurde endlich das erhaltene Wasser der sorgfältigsten Prüfung unterworfen. Es fand sich vollkommen rein, namentlich frei von Kohlensäure, so dass es durch Barytwasser nicht im mindesten getrübt wurde.

Im 5ten — 8ten Versuche wurden die Wägungen im luftleeren Raume vorgenommen. Die Resultate der 8 Versuche sind:

	Gewichtsverlust des Kupferoxyds.	Gebildetes Wasser, reducirt auf den luftleeren Raum.	Wasserstoffäquivalent.
1.	55,950	62,980	12,565
2.	84,924	95,612	12,585
3.	84,007	94,523	12,518
4.	31,461	35,401	12,526
5.	37,034	41,664	12,502
6.	39,195	44,089	12,487
7.	47,321	53,232	12,491
8.	49,460	55,636	12,487

Das arithmetische Mittel aus diesen acht Versuchen giebt für das Aequivalent des Wasserstoffes 12,520, das des Wassers 112,520. Theilt man aber die Versuche in zwei Reihen, von denen eine die ersten vier Versuche, eine zweite die letzten vier umfasst, bei welchen die Wägungen des Kupferoxyds und des reducirten Kupfers im luftleeren Raume angestellt und welche überhaupt nach einer etwas veränderten Methode ausgeführt wurden, so erhält man für jene die Mittelzahl 12,548, für diese 12,492. Berechnet man daraus nach der Methode der kleinsten Quadrate

das wahrscheinliche Aequivalent des Wassers, so erhält man aus Reihe 1 die Zahl 112,548 ± 0,011. Reihe 2 dagegen giebt 112,492 ± 0,0024.

Zieht man die von DUMAS gefundenen Zahlen gleichfalls mit in Berechnung, so erhält man aus ihnen 112,515 ± 0,0050.

Die einzelnen Aequivalente sind also:

112,548 ± 0,0109, r = 0,0218
112,492 ± 0,0024, r = 0,0048
112,515 ± 0,0050, r = 0,0208.

Das wahrscheinlichste Aequivalent, welches aus diesen Zahlen resultirt, ist 112,498, mit der wahrscheinlichen Unsicherheit ± 002*. *(J. f. pr. Chem. XXVI. p. 461—472).*

Ueber *Liq. stibii muriatici*, von GEISELER.

Da die frühere Bereitungsmethode dieses Präparats durch Destillation eines Gemenges von *Stib. oxyd. fuscum* und Chlornatrium mit Salzsäure kein constantes Präparat geben konnte, hat die neueste *Pharm. bor.* mit Recht die Auflösung von Antimonoxyd in Salzsäure vorgeschrieben. Dabei kommt es allerdings zuvörderst auf Darstellung eines reinen Antimonoxyds an und es ist bekannt, dass die Vorschrift der *Pharm. bor.* kein solches zu liefern im Stande ist. Es ist hinreichend nachgewiesen, dass verdünnte Salpetersäure allein kein von höheren Oxydationsstufen oder von metall. Antimon freies Antimonoxyd giebt. Der Verf. stellte nun folgende Versuche an:

1) Man digerirte 2 Unz. metall. Antimon (fein präparirt und nicht ganz frei von Schwefel und Arsen) mit 8 Unzen Wasser und $1^1/_2$ Unzen reiner Salzs. von 1,110 bei 30—40° R. bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung. Dann setzte man 6 Drachmen reine Salpetersäure von

---

* Wir bemerken bei dieser Gelegenheit, dass ROEBER vor Kurzem auch die Versuche über das Atomgewicht des Kohlenstoffs nach der Methode der kleinsten Quadrate behandelt hat. Er fand in den fünf mit Diamant angestellten Versuchen von MARCHAND und ERDMANN den wahrscheinlichen Fehler = ± 0,08863; das Atomgewicht also 75,028 ± 0,03964. Aus den Versuchen mit Graphit von M. u. E. ergiebt sich 75,0875 ± 0,0236. Aus den Verbrennungen des natürlichen Graphits von DUMAS & STAS 74,954 ± 0,0140; aus denen des künstlichen Graphits 74,965 ± 0,0284 und endlich aus den Diamantverbrennungen derselben 75,002 ± 0,0187. Combinirt man alle diese Resultate, so erhält man 75,006 ± 0,0128; dagegen bei Combination der Beobachtungen verschiedener Güte 74,9917 ± 0,0093. Es ist also offenbar das wahre Atomgewicht von C genau = 75 anzunehmen. D. Red.

1,205 zu und stellte bei + 20—25° R. ruhig hin. Es fand sehr wenig und auch bei höherer Erwärmung eine nur vorübergehend verstärkte Reaction Statt. Man ersetzte das verdunstete Wasser, setzte noch $1^1/_2$ Unz. Salzsäure und 6 Drachm. Salpeters. zu und liess wieder bei 20—30° R. stehen. Nach 24 St. musste man abermals 6 Drachm. Salpeters. zusetzen und nach abermals 24 Stunden eine gleiche Menge. Auch der letzte Zusatz bewirkte in 24 Stunden noch keine vollständige Oxydation. Man setzte daher noch $^1/_2$ Unze Salzs. und gleichviel Salpeters. zu, erhitzte auf 50° R. und zuletzt auf 60°. Aber selbst jetzt gelang es erst nach nochmaligem Zusatze von 1 Unze beider Säuren, das metall. Antimon scheinbar vollständig zum Verschwinden zu bringen. Man hatte im Ganzen $4^1/_2$ Unzen Salzs. und eben so viel Salpeters. verbraucht. Man verdünnte mit Wasser, schlämmte ab, wobei noch etwas Antimonmetall zurückblieb, süsste das Oxyd gehörig aus, behandelte es mit kohlens. Natron und wusch es wieder aus. Es wog jetzt nach dem Trocknen 2 Unzen 2 Drachmen. Beim Kochen mit Weinsäure hinterliess es noch 9 p. c. Antimonsäuren und metall. Antimon. Vor dem Löthrohre liess es noch eine Arsenspur erkennen.

2) Mit $1^1/_2$ Unzen metall. Antimons wurde der vorige Versuch unter Anwendung von roher Salzs. (von 1,155) und roher Salpeters. (von 1,310) wiederholt; man verbrauchte dabei 3 Unzen 6 Drachmen Salzs. und 2 Unz. 6 Drachm. Salpeters.; das erhaltene Oxyd betrug 1 Unze 6 Drachmen und enthielt noch 10 p. C. Antimon und Antimonsäuren.

3) Man stellte 1 Unze Antimon mit 5 Unzen W. und 3 Unz. roher Salzs. hin bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung, setzte dann auf einmal 3 Unzen Salpeters. zu und erlangte so, nach 24stündigem Stehen bei 30—35° R. (unter öfterem Umrühren) und weiterer Behandlung wie oben 1 Unze Antimonoxyd, welches noch 4 p. c. Metall und Spuren von Arsenik enthielt.

4) Man erhitzte 1 Unze Antimon mit 4 Unzen Wasser und 4 Unzen roher Salzs. zum Sieden und setzte unter stetem Ersatz des verdampfenden Wassers rohe Salpetersäure bis zu vollständiger Oxydation des Antimons zu. Man verbrauchte 2 Unzen und erhielt 1 Unze $1\frac{1}{2}$ Drachme eines Antimonoxyds, das zwar kein Metall mehr, aber 20 p. c. Antimonsäuren enthielt.

5) In ein Gemisch von 12 Unzen roher Salzsäure und 6 Unzen roher Salpeters. wurden allmälig 4 Unzen käufliches Schwefelantimon (fein präparirt, arsen-, blei-, kupfer- und eisenhaltig) eingetragen, wobei anfangs starkes Schäumen und Entwicklung salpetriger Säure Statt fand. Es hatte sich Schwefel und eine schwarze, schwammige, durch Erwärmung weissgrau und pulvrig werdende Masse abgeschieden. Man filtrirte, verdünnte das Filtrat durch Wasser, behandelte das abgeschiedene und ausgesüsste Algarothpulver

mit kohlens. Natron und erhielt so 2 Unzen eines nicht ganz rein weissen, aber fast vollständig in Weinsäure löslichen Oxyds, welches Spuren von Blei und Arsen enthielt.

6) Man übergoss 4 Unzen Schwefelantimon mit 12 Unzen roher Salzs., liess die Schwefelwasserstoffentwicklung vorübergehen und erhitzte dann bis zu Beendigung aller Einwirkung auf 60° R. Nach dem Erkalten filtrirte man, verdünnte das Filtrat mit etwas W. bis zu eben beginnender Trübung, liess dann ruhig den Schwefelwasserstoff entweichen, filtrirte abermals und fällte nun durch die 6fache Wassermenge das Algarothpulver, welches weiter wie oben behandelt wurde, und 1 Unze 6 Drachmen rein weissen, ohne Rückstand in Weins. löslichen, von Blei, Kupfer und Arsen freien Antimonoxyds lieferte.

Zu Darstellung reinen Antimonoxyds ist also die Vorschrift sub 6 zu empfehlen und im Folgenden angewendet worden.

Nach Doebereiner soll man, um einen normalen *Liq. stibii muriat.*, der 47,67 p. c. Antimonchlorür und 11 p. c. freie Salzsäure enthält, 235 Theile Chlorantimon mit 258 Th. Salzs. von 1,21 mischen. In wie weit ein *Liq. stibii muriat.* diesem normalen nahe kommt, lässt sich weder allein aus dem spec. Gew., noch aus dem Grade der Fällung bei Verdünnung mit Wasser sicher entnehmen; bessere Resultate wird man erlangen, wenn man dazu noch die Quantität der Weins. nimmt, die nöthig ist, um die durch ihren Zusatz zum *Liq. stib. mur.* anfangs entstandene Trübung wieder aufzulösen. Der Verf. unterwarf jedoch allemal die nach folgenden Methoden enthaltenen Producte einer ordentlichen Analyse.

a) 1 Unze reines Antimonoxyd wurde mit 3 Unzen reiner Salzsäure gekocht, bis 1 Unze verdampft war. Die filtrirte Lösung hatte ein spec. Gew. = 1,55; sie enthielt 44,3 p. c. Antimonchlorür u. 8,69 p. c. freie Salzsäure. Um in einer Lösung von 30 Gr. Weinsäure in 6 Drachmen W. eine dauernde Trübung zu erzeugen, waren 40 Gr. davon erforderlich.

b) Man verfuhr, wie vorhin, nur dass man die Hitze nicht über 60° R. steigen liess. Das Product hatte ein spec. Gew. = 1,53, verhielt sich zu Weins. wie die vorige, und enthielt in 100 39,36 Antimonchlorür u. 10,98 freie Salzsäure.

c) Man verfuhr wie sub *a*, jedoch unter Anwendung des oben nach 3 dargestellten Antimonoxyds. Das Product hatte ein spec. Gew. = 1,5; 40 Gr. davon trübten die normale Weinsäurelösung (s. oben) noch nicht dauernd; in 100 waren enthalten 33,05 Antimonchlorür und 15,1 freie Salzsäure.

d) Man erwärmte 1 Unze metall. Antimon mit 4 Unzen Salzsäure bis 25° R. und setzte ½ Unze reine Salpeters. zu; als man jetzt auf 60° er-

hitzte, stieg die Flüssigkeit über; bei einem zweiten Versuche erwärmte man daher das Metall sogleich mit der Salzs. bis 60° und fügte dann die Salpetersäure vorsichtig tropfenweise hinzu. Nach Verbrauch von 1 Unze Salpetersäure war immer noch Antimonmetall vorhanden, und es war auch noch nicht ganz verschwunden, nachdem man noch $1^1/_2$ Unze Salzs. und 3 Dr. Salpeters. unter steter Erhitzung zugesetzt hatte, und die Flüssigkeit durch Verdunstung bis 4 Unzen herabgekommen war. Man filtrirte indessen nun und erhielt ein gelbgrünliches Product von 1,58 spec. Gew., von dem 40 Gr. die Weinsäurelösung stark dauernd trübte und welches in 100 59,62 Antimonchlorür und 5,77 freie Salzs. enthielt.

e) Der vorige Versuch wurde wiederholt, jedoch unter anfänglicher Anwendung von 6 Unzen Salzsäure auf 1 Unze Metall. Man verbrauchte $2^1/_2$ Unze Salpeters. Die auf 4 Unzen abgedampfte, von dem noch beträchtlichen Bodensatze abfiltrirte Flüssigkeit hatte ein spec. Gew. = 1,55; 40 Gran trübten die Weinsäurelösung nicht bedeutend; in 100 waren enthalten 41,65 Antimonchlorür und 16,24 freie Salzsäure.

f) Nach Doebereiner wurde 1 Unze Schwefelantimon mit 3 Unzen Salzs. bis zu Verdunstung von $^1/_4$ Drachme Flüssigkeit digerirt. Man musste aber nach und nach noch 3 Unzen Salzs. zusetzen, bis eine einigermaassen vollständige Auflösung erreicht wurde. Nach Verdunstung des Ganzen zur Hälfte — wobei sich etwas Chlorblei abschied, wurde filtrirt. Das gelbbraune Filtrat hatte ein spec. Gew. = 1,4; 40 Gran trübten die Weinsäurelösung gar nicht; in 100 waren enthalten 30,41 Antimonchlorür und 21,45 freie Salzsäure.

g) Wie vorhin wurde 1 Unze Schwefelantimon mit 4 Unzen roher Salzsäure bis zu 2 Unzen Rückstand digerirt. Das Filtrat von 1,59 spec. Gew. trübte die Weinsäurelösung in den angegebenen Verhältnissen stark und enthielt in 100 62,18 Antimonchlorür und 19,25 freie Säure.

h) Man verfuhr wie zu Darstellung des Antimonoxyds sub 5, nachdem aber 4 Unzen Schwefelantimon in ein Gemisch von 12 Unzen roher Salzs. und 6 Unzen roher Salpeters. eingetragen waren, filtrirte man. Das 12 Unzen wiegende Filtrat hatte ein spec. Gew. = 1,45; 40 Gran davon trübten die Weinsäurelösung nicht und es enthielt in 100 32,4 Antimonchlorür und 12,91 freie Salzsäure.

Unter Anwendung reinen Antimonoxyds giebt also die Methode der *Ph. bor.* sub *a* ein dem Doebereiner'schen Normalliquor sehr nahe kommender Präparat. Die sub *f g* und *h* erhaltenen Producte sind zu technischen Zwecken sehr gut anwendbar. *(Arch. der Pharm. XXX. p. 38—52).*

Bemerkungen über mehrere Droguen des russischen Handels, von Goebel.

1) Moschus. Der Verf. ist aus den zu erörternden Gründen der Meinung, dass der bei uns allein officinelle chinesische oder tunquinische Moschus nur ein durch absichtliche Veränderung des eigentlich ächten, kabardinischen oder sibirischen (moscowitischen) Moschus sei, und dass die abweichenden Eigenschaften des chinesischen Moschus von dem russischen hauptsächlich, wenn nicht lediglich allein, durch eine uns unbekannte Behandlung der Moschusbeutel in China bewirkt werden.

Irbit, eine kleine Kreisstadt des asiatischen Russlands, bekannt und wichtig durch den bedeutenden Tauschhandel, der jährlich im Februar zwischen Russen, Bucharen, Chiwinzen, Persern, Armeniern und anderen asiatischen Nationen daselbst Statt findet, ist auch der Hauptmarkt für den russischen, oder wie er dort heisst, sibirischen Moschus. Seltener wird derselbe zum Markte nach Nischnei Nowgorod gebracht. Asiaten bringen nach Irbit die Moschusbeutel, noch umgeben mit den grauweissen Bauchfellen des Moschusthieres und verkaufen sie entweder an Russen, welche sie nach St. Petersburg und Moskau bringen, oder, können sie mit diesen keinen vortheilhaften Handel abschliessen, an solche Russen, welche über Kjachta nach China Handel treiben. Die Russen, welche den Moschus von Irbit nach St. Petersburg und Moskau bringen, treiben nur zwischen diesen Städten und Irbit Handel, die aber, welche ihn nach Kjachta führen, nur zwischen Kjachta und Irbit.

Steht in St. Petersburg und Moskau der Preis des Moschus gut, so zahlen die Russen, welche den aufgekauften Moschus dahin bringen, gute Preise; ist in St. Petersburg jedoch der Preis niedrig, so können sie natürlich den Asiaten auch nicht viel zahlen und diese verkaufen ihn nun an solche, welche nach Kjachta Handel treiben. In St. Petersburg wird er bald in grösseren bald in kleineren Partieen angebracht, bald in Kisten, bald nur lose in Filz- oder Ledersäcken und gewöhnlich an Droguisten verkauft. Der Preis sinkt und steigt in St. Petersburg je nach den Quantitäten des angebrachten Moschus. Für den Erlös schaffen die Verkäufer europäische Waaren an, bringen sie nach Irbit und tauschen dafür abermals Moschus ein. In St. Petersburg wird er in Blechkisten gepackt, die Kisten werden verlöthet und beim Versenden noch in hölzerne Kisten gesetzt.

Aller Moschus, welcher nach Irbit gebracht wird, ist noch mit dem grauweissen Bauchfelle des Moschusthieres umgeben. Die Beutel werden erst davon getrennt, wenn er nach St. Petersburg geht und zwar erst nach abgeschlossenem Handel, denn nach St. Petersburg gelangt nur hin und wieder

ein Beutel mit ansitzendem Bauchfelle. Wird der Moschus jedoch an Russen abgesetzt, welche über Kjachta nach China Handel treiben, so darf das Bauchfell nicht fehlen, denn nur noch mit diesem versehen, kaufen ihn die Chinesen und bezahlen ihn mit Thee. Von Kjachta geht er ins Innere von China. Was dort damit vorgenommen wird, ist gänzlich unbekannt. Es ist jedoch Thatsache, dass über Kjachta, dem einzigen Handelsorte zwischen Russland und China, kein russischer Moschusbeutel wieder nach Russland gebracht wird, so wie, dass auch nicht ein Beutel von dem chinesischen Moschus über Kjachta nach Russland gelangt.

Es gehen in einem Jahre 300, 400, auch über 500 Pfund russischer Moschus über Kjachta nach China. In solchen Jahren gelangt dann freilich wenig nach St. Petersburg und diess bedingt auch das Steigen und Fallen des Preises daselbst. Von St. Petersburg und Moskau werden jährlich im Durchschnitte gegen 500 Pfunde russischer Moschus nach dem Auslande verschickt. Wohl die Hälfte dieser Quantität wird für London aufgekauft, wobei ausdrücklich die kleinsten Beutel verlangt werden; die andere Hälfte vertheilt sich für andere Handelsplätze Europas, worunter Holland und Deutschland das Meiste beziehen. Der Preis steigt und fällt nach Maassgabe der Quantität der aus Irbit angebrachten Waare von 46 Rubel Silber fürs Pfund, bis auf 80 Rubel S. M. Am häufigsten steht der Preis zwischen 57 und 64 Rubel S. M. fürs Pfund. Im Durchschnitte gehen 20 bis 24 Beutel auf ein Pfund, so dass jährlich gegen 10000 bis 12000 Beutel exportirt werden, den nach China gehenden nicht mitgerechnet. Man sieht hieraus, wie sehr das Moschusthier in jenen Gegenden verbreitet ist. Der russische Moschus, welcher ausgeführt wird, ist stets ächt und unverfälscht, niemals ist ein Beutel geöffnet, genäht oder auf künstliche Art wieder geschlossen worden. Er kommt zuweilen so frisch vor, dass man Feuchtigkeit ausdrücken kann, wenn die Fleischseite durch einen kleinen Schnitt verletzt wird. Die Masse im Innern ist oft von einer weichen, breiartigen Beschaffenheit. Aeusserlich sind die Beutet jedoch immer vollkommen trocken.

Auffallend ist es, dass in den Londoner Handelsberichten und Preiscouranten, obgleich London die grösste Quantität des russischen Moschus bekommt, dennoch der Name des sibirischen oder cabardinischen Moschus niemals genannt wird.

Der sogenannte tunquinische, also chinesische Moschus kommt nur über London in den Handel, sonst auf keinem anderen Wege. — Obgleich auch in Russland viel davon verbraucht wird, so wird dennoch über Kjachta niemals ein Beutel eingeführt, sondern er wird direct aus London bezogen; die chinesischen Moschusbeutel sind alle geöffnet gewesen und dann mehr oder weniger künstlich zusammen geklebt, oder ganz sichtbar zusammen genäht wor-

den. Ob der chinesische Moschus, der bekanntermaassen in eigenthümlicher Verpackung erscheint, so gepackt in die englische Factorei zu Canton gebracht wird, oder ob er erst dort diese Verpackung erhält, ist hier unbekannt.

Der Verf. erhielt im Jahre 1825 von Jobst und Klein in Stuttgart einen chinesischen Moschusbeutel, an welchen sich noch ein Stück des Bauchfells und die Genitalien befanden, den Ratzeburg und Brandt in ihrer Beschreibung officineller Thiere abbilden liessen, und über welchen Oken damals in seiner Isis und G. in Kastner's Archiv Berichte gaben. Dieser Beutel hat ganz die Form, die Farbe und die Grösse der Haare der russischen Moschusbeutel. Dennoch ist seine Moschusmasse in ihrem physischen und chemischen Verhalten wesentlich verschieden von der Moschusmasse der sibirischen unverletzten Moschusbeutel. Auch Buchner erhielt damals einen ähnlichen Beutel.

Betrachtet man einen chinesischen Moschusbeutel mit seiner zum Theil kahlen Oberfläche, mit seinen braungelben Haaren, die hin und wieder abgeschnitten sind; weicht man einen solchen Beutel in warmem Wasser ein und untersucht seine Oberfläche, so erkennt man ziemlich deutlich, dass hier künstliche Veränderungen damit vorgenommen worden sind. Die äussere Haut ist mürber, wie durch partielle Fäulniss zum Theil zerstört, die Haare sind ausgefallen oder ausgerissen, und nur die jüngern kürzern stehen noch, oder man hat die längeren, wie deutlich zu sehen ist, abgeschnitten. Die Masse ist herausgenommen und später wieder hineingebracht worden, wie man deutlich an den niedergedrückten Härchen bemerkt, welche im Innern der Beutel um die kleine Oeffnung herum stehen, die sich auf der behaarten Seite der Beutel, dicht vor der Oeffnung der Ruthe befindet. Bei den russischen Moschusbeuteln stehen diese Härchen schräg aufwärts, und ragen in und zwischen die Secretion hinein. Es ist zwar möglich, jedoch nicht erwiesen, dass das in Tibet, Butan etc. lebende Moschusthier Moschusbeutel von einer so ganz andern Beschaffenheit habe. Kein zuverlässiger Berichterstatter und Sachkenner hat jemals einen solchen vom lebenden Thiere genommenen Beutel daselbst gesehen und ihn und seinen Inhalt beschrieben. Dass die Moschusmasse der nach Europa gebrachten chinesischen Moschusbeutel in ihren Wirkungen, wie in ihrem physischen und chemischen Verhalten von der ächten, sibirischen sehr differirt, ist begründet, dass sie kräftiger, energischer auf den lebenden Organismus beim innerlichen Gebrauche wirkt, erwiesen.

2) Persischer Safran. Der persische Safran wird in der Gegend von Baku und südöstlich von Baku in Schirvan in bedeutender Menge gewonnen; oft in einem Jahre über 100,000 Pfund. Er kommt nur sparsam

über Astrachan nach Russland und wird nicht weiter ausgeführt. Den meisten Safran gebrauchen die Perser selbst als Gewürz bei vielen ihrer Speisen, doch wird er auch weiter nach Indien verführt. Er kommt in runden flachen Kuchen von 9 bis 12 Zoll Durchmesser in der Breite und $^1/_2$ bis $^3/_4$ Zoll Dicke vor. Diese Kuchen erscheinen gewöhnlich etwas feucht und klebrig, lassen sich aber vollkommen austrocknen und dann leicht pulvern. Die Narben sind weit grösser, als die des europäischen Safrans, auch sind sie dunkler und weniger gewürz- und farbstoffreich. Nach der Einsammlung werden die Narben sogleich in diese Kuchen gebracht und gepresst, um einen Theil des Farbstoffes im ausgepressten Safte zu gewinnen.

3) Wurmsaamen. Der Wurmsaamen, die Blüthenknöspchen von *Artemisia Vahliana*, bildet einen nicht unbedeutenden Ausfuhrartikel Russlands, und zwar die grösste, beste Sorte, welche in Deutschland gewöhnlich *Semen Cinae levanticum*, auch *Semen Cinae in granis* genannt wird. Er wird im Caravanenhandel durch die Kirgisensteppe von Bucharen nach Troitzk und Orenburg in Filzsäcken gebracht, die circa 300 Pfd. enthalten, u. wird im nordöstlichen Persien gesammelt. Ueber Astrachan kommt er niemals oder höchst selten. Er enthält viel staubig saudige Beimengungen und wird in St. Petersburg von den Droguisten in der Regel durch besondere Staubmaschinen davon befreit; auch sondert man daselbst die Blüthenknöspchen von den abgeriebenen Kelchschüppchen und Stielchen, und belegt sie dann mit Namen *Semen Cinae in granis*.

4) Castoreum. Das russische Castoreum ist jetzt überaus selten geworden. Aus Sibirien wird es nur noch in sehr kleinen Partieen gebracht, und aus Polen bringen hin und wieder polnische Juden einzelne Beutel nach Moskau, so dass man gegenwärtig das Pfund mit 320 Rubl. S. M. und noch höher bezahlt. Nach Nischnei Nowgorod wird bucharisches Castoreum zum Markte gebracht, das, wenn es gut ist, dem sibirischen an durchdringendem Geruche und andern Eigenschaften nicht nachsteht und wohlfeiler ist. Es kommt in grössern Beuteln vor, die eine dickere Haut haben und noch mit den ansitzenden Fettbeuteln versehen sind. Es kommen Beutel von 12 bis 18 Unzen vor. Die Beutel sind nicht geräuchert, sondern äusserlich gesalzen, bisweilen so stark, dass noch äusserlich Salz anhängt; sie sind deshalb auch ausserlich heller von Farbe als die sibirischen, die immer geräuchert vorkommen und darum eine braunschwarze Farbe haben. Die sibirischen Castoreumbeutel sind klein und birnförmig, haben eine dünne Haut und kommen stets von den Fettbeuteln befreit und geräuchert vor.

5) Galbanum und Sagapen. Galbanum wird aus Persien über Astrachan nach Russland gebracht, und über St. Petersburg in beträchtlichen Quantitäten wieder ausgeführt. Die Droguisten in St. Petersburg öffnen die

Originalpackungen und sortiren den Inhalt, um den Wünschen ihrer Käufer entsprechen zu können. Die Namen *Galbanum in granis*, *in sortis*, *in massis* etc. werden sodann den ausgesuchten Qualitäten beigelegt. In den Originalpackungen kommen alle diese in den Preislisten angeführten Varietäten des Galbanums unter einander gemengt vor. Bisweilen enthielt jedoch ein Colli meist sehr schöne Waare, während ein anderes in derselben Sendung eine viel geringere einschliesst.

Wie roh und unwissend bei der Einsammlung dieses wichtigen Arzneimittels in Persien zu Werke gegangen wird, ergiebt sich unter anderen auch daraus, dass nicht nur unter 20 bis 30 Colli Galbanum 2, 3, auch 4 Colli vorkommen, die kein Galbanum, sondern statt dessen Sagapen enthalten, das für sich unter diesem Namen niemals eingeführt wird, sondern stets als Galbanum bezeichnet unter den Galbanumpackungen sich befindet.

Bei G's Anwesenheit in Astrachan, im Sommer 1834 lag in einer Bude des persischen Kaufhofs auch eine Partie Galbanum zum Verkaufe. Es war in Thierhäute, die behaarte Seite nach innen gepackt, und diese waren wieder in Matten eingenäht und mit Stricken umschnürt. Diese Pakkungen hatten die Gestalt grosser runder Kuchen, von drei Fuss Durchmesser und ein Fuss Dicke. Das Gewicht eines solchen Ballen mochte wohl 60—80 Pfd. betragen; es waren wohl einige dreissig solcher Ballen daselbst aufgestapelt und einer derselben war geöffnet, um seinen Inhalt sehen und prüfen zu können. Das Galbanum war von der im Handel vorkommenden weichen Sorte, von gelblichbrauner Farbe, ohne beigemengte Körner, aber von ausgezeichnet durchdringendem Geruche. Der Verkauf dieser Drogue geschieht hier auf eigenthümliche Weise. Der Käufer hat nämlich das Recht, einen beliebigen Ballen aufzuschneiden, den Inhalt zu prüfen und hiernach sein Gebot zu machen. Die übrigen Ballen dürfen erst nach abgeschlossenem Kaufe geöffnet werden, und der Vortheil und Nachtheil, je nachdem dieselben bessere oder geringere Qualitäten enthalten, fällt dem Käufer zu. Niemals werden einzelne Ballen verkauft; kommt ein Transport an, so muss stets die ganze Quantität verkauft werden. Der Verkäufer in Astrachan, der blos Commissionär ist, Armenier, kennt eben so wenig wie der Käufer die Beschaffenheit der in den uneröffneten Säcken befindlichen Waare. Hieraus erklärt sich das oben angeführte Vorkommen des Sagapens unter einer Anzahl solcher Waarenballen. Der Preis für das damals dort lagernde Galbanum war gering, nämlich 2 Rub. 82 Kopeken S. M. fürs Pud (= 40 Pfd.), also 7 Kop. S. circa $2^1/_2$ Silbergroschen fürs Pfund. Ammoniak wird ebenfalls aus Persien über Astrachan eingeführt. *Asa foetida* jedoch niemals. Es wird für Russland stets aus England bezogen.

6) Rhabarberwurzeln. Der Verf. wird in dem Nachstehenden die

Rhabarber, welche aus China über Kjachta nach Russland geht, russische Rhabarber, diejenige aber, welche über Canton durch Ostindienfahrer nach Europa gebracht wird, ostindische Rhabarber nennen, um unnütze Wiederholungen zu vermeiden.

Es besteht zwischen Russland und China ein Handelsvertrag, nach welchem die chinesische Regierung jährlich eine bestimmte Gewichtsmenge Rhabarber von einer bestimmten Beschaffenheit nach Kjachta zu senden hat, wo sie von russischen Beamten empfangen wird, wogegen wieder von Seiten Russlands eine bestimmte Anzahl Pelzwerk von bestimmter Qualität an chinesische Beamte verabfolgt wird. Früher lieferte China jährlich 1000 Pud, jetzt aber kann es nur 500 Pud Rhabarber von der Beschaffenheit, wie sie von Russland verlangt und angenommen wird, liefern.

Behufs der Ablieferung dieser Rhabarber nach Kjachta, erlassen die Gouverneure der Provinzen, in welchen die Rhabarber wächst, laut höheren Befehls von Peckin, öffentliche Aufforderungen zu Rhabarberlieferungen und schliessen mit einzelnen Lieferanten Contracte über den Preis ab.

In Kjachta wird die angebrachte Rhabarber von russischen Beamten sorgfältig untersucht, einzelne verdächtige Stücke werden angebohrt, um die innere Beschaffenheit der Wurzeln zu erforschen. Sie wird von allem Fremdartigen befreit, nochmals geschält und abgefeilt, die ausgeschossenen Stücke, sowie die Schalen und Abfälle gehören den Chinesen, die die ausgeworfenen Stücke wieder mit nach China zurücknehmen, während die Schalen u. kleinen Abfälle verbrannt werden. So kommt es denn, dass von einer bestimmten Quantität angeführter Rhabarber, z. B. von 1000 Pfd. oft 200 bis 300 Pfd. abfallen, je nachdem die angebrachte Rhabarber schon mehr oder weniger sorgfältig vorher behandelt und ausgesucht worden war.

In Kjachta wird diese Rhabarber nun verpackt, nach Moskau und St. Petersburg versendet, und daselbst bis zum Verkaufe in den Magazinen der Kronsapotheken aufbewahrt. Man packt in Kjachta die Rhabarber in gefugte und geleimte, inwendig gehobelte Breterkisten so fest ein, wobei man die grössern Stücke nach Aussen hin legt und mit den kleinern alle Zwischenräume ausfüllt, dass es unmöglich ist, die in einer solchen Kiste befindliche Rhabarber, wenn man sie herausgenommen hat, wieder in dieselbe Kiste zu bringen. Es enthält eine solche Kiste circa 5 Pud (1 Pud = 40 Pfd.).

Die russische Rhabarber ist entschieden besser als die ostindische. Sie ist gesund und im Innern unverdorben. Dass sich dieselbe auszeichne durch besondere Form der Stücke, dass alle einzelnen Stücke mit Bohrlöchern versehen seien, wie hier und da angegeben wird, ist Fabel.

Die Angabe der Schriftsteller, es werde für den kaiserlich russischen Hof nur eine weisse Rhabarber gebraucht, die man von *Rheum leucorrhizum*

Pallas ableitet, ist ebenfalls unbegründet. Für den kaiserlichen Hof wird auch nur die eben beschriebene Rhabarber angewendet; dass man gesunde, schöne Wurzeln aussucht, versteht sich von selbst. Die Wurzel dieser Pflanze ist ästig, weiss, und besitzt einen faden, schleimigen, keineswegs rhabarberähnlichen Geschmack. Die wahre Rhabarberpflanze ist wohl *Rheum australe* Don oder *Rheum Emodi* Wallich, die am Himalayagebirge wächst. Es ist darum hier auch ein Irrthum zu berichtigen, der sich in G's Waarenkunde Bd. II. S. 1. in Beziehung auf Fig. 1. befindet. Die dort abgebildete geschälte Rhabarber stammt nicht von *Rheum leucorrhizum* ab, sondern ist von der andern russischen Rhabarber in nichts verschieden, als dass sie auffallend weiss mit roth gesprenkelt und marmorirt ist.

Die ostindische Rhabarber wird in denselben Provinzen gesammelt, in welchen die russische gewonnen wird. Die Einsammlung der Rhabarber unterliegt keiner Beschränkung von Seiten der chinesischen Regierung; diese kümmert sich eben so wenig auch um den Rhabarberhandel, der von Privatpersonen nach Canton getrieben wird. Die Privateigenthümer von Rhabarberquantitäten verkaufen diese zu ihren beliebigen Preisen an Ostindienfahrer, an Amerikaner, Holländer, Dänen u. s. w., unter welchen jedoch die Engländer am meisten aufkaufen. Diese ostindische Rhabarber steht der russischen bedeutend an Güte nach, sie ist ein Aggregat von besseren und schlechteren Stücken, die, wenn sie völlig gesund und gut erhalten sind, sich dennoch dadurch wesentlich von der russischen unterscheiden, dass sie nicht besonders wie die russischen ausgesucht und nochmals geschält wurden, wodurch von letzterer alles Fremdartige und die letzten Ueberreste der Rindensubstanz entfernt wurden. Die ostindische Rhabarber darf auch nach Russland nicht eingeführt werden.

Aus dem Angeführten ergiebt sich auch, warum die russische Rhabarber besser, aber auch theurer als die ostindische ist und warum sie dieser vorgezogen wird.

Bisweilen bringen die Bucharen über Troitzk etwas Rhabarber nach Russland, sie ist jedoch von schlechter Beschaffenheit, nachlässig geschält, mit grossen Bohrlöchern versehen und leicht; daher der Name bucharische Rhabarber. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLII. p. 320—337).*

Kleinere Mittheilung.

Cochenille als Reagens auf Eisenoxydulsalze empfiehlt Kastner; der wässrige Auszug der durch Aether entfetteten Cochenille wird nämlich durch Eisenoxydulsalze violett gefärbt. *(Arch. der Pharm. XXXI. S. 35).*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

29. October 1842. №. 47.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber das Bromaniloid, von Fritzsche.

Man erhält diesen Körper am leichtesten, wenn man zu einer wässrigen Lösung eines Anilinsalzes Bromwasser hinzusetzt. Es entsteht, während das Brom augenblicklich verschwindet, eine weissliche Trübung in der Flüssigkeit, in deren Folge sich bald das Bromaniloid als ein aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehender Niederschlag absetzt. Die Reaction ist vollendet, sobald ein neuer Zusatz von Bromwasser keine Trübung mehr hervorbringt und die Flüssigkeit einen schwachen Bromgeruch behält; man bedarf einer grossen Menge Bromwassers, ehe man diesen Punkt erreicht, doch wird dadurch kein Verlust an der neuen Substanz hervorgebracht, weil diese in Wasser so gut als unlöslich ist.

Das so erhaltene Bromaniloid bildet ein röthliches Pulver, welches sich leicht auswaschen lässt, seine Färbung aber einer geringen Menge eines Nebenproductes verdankt, welches in Wasser ebenfalls unlöslich ist, und also auf andere Weise davon getrennt werden muss; um das Bromaniloid von dieser Beimengung zu reinigen, thut man am besten, es der Destillation zu unterwerfen. Man bedient sich dazu am besten nicht einer gewöhnlichen Retorte, sondern einer in einem rechten Winkel gebogenen Glasröhre, in deren zwei bis drei Zoll langen, zugeschmolzenen, am Ende etwas aufgeblasenen Schenkel man das geschmolzene Bromaniloid bringt, und nun so erhitzt, dass auch der über der Flüssigkeit bis zur Biegung befindliche Theil des Apparates eine hohe Temperatur annimmt und behält. Durch diese letztere Vorsichtsmaassregel verhindert man das mechanische Heraufziehen der

Flüssigkeit an den Wänden, welches sonst ein Uebergehen gefärbter Flüssigkeit zur Folge hat, und den Zweck der Destillation theilweise vereitelt.

Das durch Destillation gereinigte Bromaniloid bildet eine geschmolzene Masse von krystallinischer Textur, welche man nun in siedendem Alkohol auflöst, bei dessen Erkalten sich der grösste Theil desselben in Form langer, feiner, farbloser, glänzender Nadeln ausscheidet. Diese stellen das reine Bromaniloid dar, welches folgende Eigenschaften besitzt. Es ist spröde und lässt sich leicht pulvern; in Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich, in kochendem Alkohol dagegen, so wie in kaltem Aether leicht löslich. Bei + 117° C. schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit, bei + 300° C. ungefähr siedet es und destillirt dann unverändert über. Es ist weder basischer noch saurer Natur, und widersteht hartnäckig der Einwirkung von Säuren sowohl, als von Basen. Aetzkalilauge ist selbst im concentrirten Zustande und beim Kochen ohne Wirkung darauf, und concentrirte Schwefelsäure kann damit stark erhitzt werden, ohne dass eine Zersetzung eintritt, welche erst beim Kochen ihren Anfang nimmt, wobei die Säure alsdann eine schön purpurrothe Farbe erhält. Die concentrirte Schwefelsäure löst, namentlich unter Mithülfe von Wärme, das Bromaniloid in bedeutender Menge auf, allein sie scheint keine krystallinische Verbindung mit ihm eingehen zu können, denn eine aus einer solchen Lösung erhaltene Krystallisation erwies sich als blosses Bromaniloid. Beim Verdünnen der schwefelsauren Auflösung wird das Bromaniloid krystallinisch gefällt. Von kochender concentrirter Salpetersäure wird das Bromaniloid zersetzt.

Die Analyse des Bromaniloids gab folgende Resultate:

C	21,82	22,27	12 =	900,00	22,16
H	1,21	1,21	8 =	49,92	1,23
Br	71,89	71,71	6 =	2934,92	72,25
N	4,72	4,72	2 =	177,04	4,36
	99,64	99,91		4061,88	100,00

Nach dieser Formel hat sich das Bromaniloid aus dem Anilin ganz einfach dadurch gebildet, dass 6 Atome Wasserstoff gegen 6 Atome Brom ausgetauscht worden sind, während gleichzeitig 6 andere Atome Brom mit dem ausgeschiedenen Wasserstoffe zu Bromwasserstoffsäure sich verbunden haben. Dass die Zersetzung in der That so vor sich geht, wurde noch direct durch die Menge des aus einer bestimmten Menge Anilin erhaltenen Bromaniloids controlirt. 0,077 Grm. oxalsaures Anilin, (von derselben Bereitung, welche früher zur Analyse gedient hatte) gaben 0,178 Grm. Bromaniloid; nach der Berechnung aber hätten daraus 0,183 Grm. erhalten werden müssen. Beim Trocknen des Präparats hatte ein Verlust Statt gefunden, indem zugleich mit den Wasserdämpfen eine kleine Menge Bromaniloid durch das dreifache Pa-

pier gegangen war, in welches ich das Filter eingeschlagen hatte, und auf dem es sich in sehr feinen Nadeln wieder fand.

Versuchen wir aus dieser Zersetzung einen Schluss auf die Gruppirung der Atome im Anilin zu ziehen, so liegt die Ansicht ganz nahe, dass die durch das Brom auf eine so leichte Weise verdrängbaren 6 Atome Wasserstoff darin auf eine andere Weise gebunden seien, als die übrigen 8 Atome. Trennen wir aber den Wasserstoff in der Formel auf die durch die Substitutionstheorie eingeführte Bezeichnungsweise, so erhalten wir für das Anilin die Formel C_{12} H_8 H_6 N_2, oder den Kohlenwasserstoff C_{12} H_8 + Ammoniak. Diese Formel für das Anilin ist aber dieselbe, welche vor Kurzem von Marchand dafür aufgestellt worden ist, bei Gelegenheit von Betrachtungen über die Natur der Pikrinsalpetersäure. Durch das Austreten der 6 Atome Wasserstoff hat das Anilin alle basischen Eigenschaften verloren, welche es in so hohem Grade besitzt, und ist in einen indifferenten Körper umgewandelt worden; die 6 Atome Wasserstoff mussten also nothwendig an der Ursache der basischen Eigenschaften einen wesentlichen Antheil haben, und was könnte da wohl natürlicher sein, als sie in Verbindung mit dem Stickstoffe als Ammoniak anzunehmen. Um consequent zu sein, müssten wir nun allerdings auch das Bromaniloid als eine binäre Verbindung, und zwar von dem unveränderten Kohlenwasserstoffe mit Bromstickstoff betrachten, eine solche Betrachtungsweise aber steht, wie unwahrscheinlich sie auch erscheinen mag, wenigstens mit der Erfahrung nicht im Widerspruche. Wir kennen mit Bestimmtheit noch keine Verbindung zwischen Brom und Stickstoff, und es kann daher leicht möglich sein, dass sie ganz andere Eigenschaften besitzt, als die entsprechende Chlor- und Jodverbindung. Der Umstand, dass es bis jetzt durchaus nicht hat gelingen wollen, eine dem Bromaniloid entsprechende Chlorverbindung hervorzubringen, scheint dabei nicht ohne Gewicht zu sein.

Ausser der bereits angegebenen Bereitungsmethode des Bromaniloids ist noch eine zweite anzuführen, welche in directem Zusammenbringen von Anilin und Brom ohne Gegenwart von Wasser besteht. Eine heftige Einwirkung, begleitet von Wärmeentwickelung, findet dabei Statt, das Anilin färbt sich braun, und bald beginnt die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, dessen Menge sich bei weiterem Bromzusatze sehr vermehrt und endlich die Flüssigkeit zum Erstarren bringt. Um die Einwirkung des Broms noch weiter zu treiben, muss man nun etwas Alkohol zusetzen, worauf bei abermaligem Zusatze von Brom dasselbe noch immer augenblicklich verschwindet, bis endlich der Geruch nach überschüssigem Brom anzeigt, dass die Einwirkung vollendet ist. Man hat nun einen pulverförmigen, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Niederschlag von grünlichgrauer Farbe erhal-

ten, welcher nichts anderes als ziemlich reines Bromaniloid ist, das man nur nöhig hat, von der alkoholischen Flüssigkeit abzufiltriren und mit kaltem Alkohol auszuwaschen, um es in einem Zustande zu erhalten, in welchem es beim Auflösen in Alkohol ohne vorherige Destillation fast farblose Krystalle giebt. Die Bildung des rothfärbenden Nebenproductes, welches dem Bromaniloid beim Umkrystallisiren hartnäckig anhängt, und selbst durch Behandlung der Lösung mit Thierkohle nur schwierig und mit bedeutendem Verluste getrennt werden konnte, scheint demnach auf diesem Wege grösstentheils vermiethen zu werden. Es entsteht zwar im Anfange der Einwirkung neben Bromaniloid und bromwasserstoffsaurem Anilin hier ebenfalls eine gefärbte Substanz, allein sie wird im weiteren Verlaufe der Operation wieder zersetzt, und man hat am Ende derselben nur eine grünlichgelbe Flüssigkeit, welche Producte der Einwirkung des Broms und der gebildeten Bromwasserstoffsäure auf den Alkohl enthält, vermöge deren sie eine nicht unbeträchtliche Menge durch Wasser daraus fällbares Bromaniloid aufgelöst hat. *(Bull. physico-mathém. de l'Acad. de St. Petersb. T. I. p. 29—34)*.

Ueber schweflige Säure und salpetrige Säure als Reagentien für andere Säuren, von Wackenroder.

1) Schweflige Säure. *a)* Ihrer Neigung zur Aufnahme von Sauerstoff wegen entzieht die schweflige Säure der Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, selenig. Säure und Osmiumsäure so vollständig den Sauerstoff, dass die Radicale dieser Säuren reducirt werden. — Die Chlorsäure und Bromsäure werden aber nur zersetzt, wenn sie sich in freiem Zustande vorfinden. Sind sie an Salzbasen gebunden, so erfolgt die Reduction durch schweflige Säure erst, nachdem Schwefelsäure hinzu gefügt worden. Dahingegen erleidet die Jodsäure auch in ihren Salzen eine Reduction. Allein ein Uebermaass von schwefliger Säure löst das reducirte Jod schnell wieder auf, indem Jodwasserstoffsäure neben Schwefelsäure entsteht. Die Bildung dieser Wasserstoffsäure geht daraus hervor, dass das Jod durch eine angemessene Menge von Salpetersäure wieder reducirt, und hinzugefügtes Amylum blau gefärbt wird. Die Reduction des Selens aus der selenigen Säure erfolgt hauptsächlich mit Hülfe von Wärme, und zwar, wenn nur kleine Mengen der selenigen Säure neben grösseren Mengen von salpetriger Säure vorhanden sind. Die Osmiumsäure wird unter ganz ähnlichen Erscheinungen reducirt, wie das Selen. Besonders ist auch die blaue Färbung der Flüssigkeit, die bei allen ähnlichen Reductionen vorzukommen pflegt, stark und ausgezeichnet.

Die übrigen metallischen Säuren, welche in Wasser löslich sind, werden von der schwefligen Säure nur desoxydirt. Die mangansauren und übermangansauren Alkalien geben beim Vermischen mit schwefliger Säure sogleich einen Niederschlag von Mangansuperoxyd oder richtiger wohl von Manganoxyd. Die chromsauren Alkalien verwandeln sich durch schweflige Säure in schwefelsaure Alkalien und in schwefelsaures Chromoxyd. Schon in der Kälte und ohne Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure tritt eine smaragdgrüne Farbe der Flüssigkeit ein. Ein ganz ähnliches Verhalten wird von den vanadiumsauren Alkalien angegeben. Die Arseniksäure wird, wie W. schon vor sechs Jahren angegeben hat, beim Kochen mit schwefliger Säure zu arseniger Säure desoxydirt, und daher wird die gekochte Flüssigkeit von Schwefelwasserstoff sogleich gelb gefärbt und giebt auf Zusatz von Salzsäure sofort einen Niederschlag von Schwefelarsenik. Woehler hat ein Paar Jahre später dieselbe Beobachtung gemacht, nur mit dem Unterschiede, dass er die Desoxydation der Arseniksäure zu arseniger Säure als eine vollständige fand. Dieser Widerspruch erklärt sich füglich aus der verschiedenen Concentration der Flüssigkeiten, und jedenfalls ist die vollständige Desoxydation der Arseniksäure nicht ganz leicht erreichbar. Da Woehler die Benutzung der schwefligen Säure ausdrücklich zur Desoxydation der Arseniksäure empfiehlt, welche bei polizeilich-gerichtlichen Untersuchungen aus arseniger Säure durch Chlor u. s. w. entstanden sein kann; so will W. zugleich die Aufmerksamkeit hinleiten auf den leicht möglichen Arsenikgehalt der schwefligen Säure. Schon vor längerer Zeit hat er gezeigt, dass die arsenige Säure, als eine manchmal constante Verunreinigung der gemeinen Schwefelsäure, mit übergehe beim Kochen der letztern mit Kupferblech oder Quecksilber. Jetzt kann er noch hinzufügen, dass die arsenige Säure dem schwefligsauren Gase folge auch bei andern Darstellungsmethoden, namentlich aus Schwefelsäure mit Kohle. Andere Sauerstoffsäuren, namentlich Ueberchlorsäure, Selensäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure erleiden keine Zersetzung durch die schweflige Säure. Die salpetrige Säure büsst ihre bekannte oxydirende Wirkung auf die schweflige Säure sehr durch Verdünnung ein, noch mehr ist dieses der Fall bei der Salpetersäure. Die Flüssigkeiten müssen ziemlich concentrirt sein und erhitzt werden, um die Zersetzung zu bewirken.

b) Die schweflige Säure kann aber auch durch Abgabe von Sauerstoff reducirend wirken, namentlich auf Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff und ohne Zweifel auch Selenwasserstoff. — Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff sind gegenseitig sehr empfindliche Reagentien für einander. Es ist sehr natürlich, dass die in Wasser farblos aufgelösten Schwefelkalimetalle mit schwefliger Säure eine weisse Trübung geben. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure hingegen, so wie die Chloride, Bromide und

Jodide erleiden keine Reduction ihrer Halogene durch schweflige Säure, und können sie auch nicht erleiden, da sie vielmehr bei Gegenwart von Wasser durch die schweflige Säure in Wasserstoffsäuren verwandelt werden, indem Schwefelsäure entsteht.

2) Salpetrige Säure. Die salpetrige Säure, insbesondere salpetrige Salpetersäure in der gelben, rauchenden Salpetersäure wirkt bekanntlich sehr stark oxydirend. Ihre reducirende Wirkung ist aber in mancher Hinsicht noch interessanter, indem sie meistens nur in einer wirklichen Oxydation ihren Grund hat.

a) Durch eine Aufnahme von Sauerstoff desoxydirt die salpetrige Säure einige metallische Säuren, gleichwie die Superoxyde der Metalle. Namentlich erleiden Mangansäure, Uebermangansäure, Vanadiumsäure und Chromsäure eine Desoxydation, in deren Folge salpetersaure Salze entstehen. Indessen erfolgt diese Veränderung bei der Chromsäure erst dann, wenn die chromsauren Alkalien in ziemlich concentrirter Auflösung mit salpetriger Salpetersäure gekocht werden. Die Arseniksäure wird durch mässiges Erwärmen mit dieser Säure nicht merklich verändert; jedoch scheint es, als wenn bei lange dauernder Einwirkung der salpetrigen Dämpfe eine Desoxydation bewirkt werden könnte.

Die Chlor-, Brom- und Jodsäure werden ebenfalls durch Abgabe von Sauerstoff an die salpetrige Säure reducirt. Chlorsaure Salze müssen in wenig Wasser aufgelöst sein und erhitzt werden mit der gelben Salpetersäure. Die Flüssigkeit enthält alsdann freies Chlor, löst daher Gold auf, trübt Silbersolution, entfärbt Lakmuspapier u. s. w. Das Brom wird aus den bromsauren Salzen leicht und vollständig reducirt. Es färbt die Salpetersäure gelbroth. Die Reduction des Jods aus der freien und an Salzbasen gebundenen Jodsäure ist nur sehr schwach, weshalb auch hinzugefügtes Amylum nicht in dem Maasse gebläut wird, wie es bei anderweitigen Reductionen des Jods der Fall ist. Wird ein starkes Uebermaass der gelben Salpetersäure angewandt, so oxydirt sich das ausgeschiedene Jod aufs neue, wo dann die Entfärbung des gebläuten Amylums die Folge ist. Daher ist es rathsam, zur Reduction des Jods bei Prüfungen immer nur farblose Salpetersäure und zwar in nicht allzu concentrirtem Zustande anzuwenden. Wenn man der mit überschüssiger gelber Salpetersäure vermischten Flüssigkeit eine kleine Menge schwefliger Säure hinzufügt, so wird das Amylum zwar wieder intensiv blau; allein es ist zuweilen nicht leicht, den Punkt genau zu treffen, um eine geringe Menge von Jod so reducirt zu erhalten, dass das Amylum deutlich blau wird oder bleibt.

b) Aus den Wasserstoffsäuren und den Haloidsalzen werden die Halogene reducirt, in Folge einer Oxydation des Wasserstoffs oder der Metalle

durch die gelbe Salpetersäure. Jedoch ist die Leichtigkeit und Schnelligkeit, mit welcher die Reduction erfolgt, sehr ungleich. Während noch sehr kleine Mengen von Schwefelwasserstoff oder alkalischen Sulfiden zu erkennen sind an einer bald eintretenden milchichten Trübung, nach Zusatz von gelber Salpetersäure, werden Chlorwasserstoff und Chloride erst zersetzt, wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind oder im verdünnten Zustande lange gekocht werden mit der salpetrigen Salpetersäure. Die Reduction des Broms und Jods aus ihrer Verbindung mit Wasserstoff oder Metallen bietet andere Erscheinungen dar. Das Jod wird leichter und schneller reducirt durch die salpetrige Salpetersäure, als durch die gewöhnliche farblose, aber es kann sich ereignen, wie schon oben angeführt wurde, dass sich alles ausgeschiedene Jod wieder auflöst. Es ist daher auch bei diesen Jodverbindungen im Allgemeinen die farblose Salpetersäure vorzuziehen, von welcher ein Ueberschuss ohne alle Einwirkung auf das reducirte Jod bleibt. Das Brom steht, wie gewöhnlich, zwischen Chlor und Jod in der Mitte. Bei einiger Verdünnung wird das Bromkalium nicht mehr reducirt von der salpetrigen Salpetersäure. Inzwischen, wenn man einer solchen Flüssigkeit ausserdem noch concentrirte Schwefelsäure hinzufügt, so findet eine sehr starke gelbrothe und zwar permanente Färbung des gekochten Amylums Statt, das wie gewöhnlich hinzugesetzt worden. Nicht unwichtig ist es zu wissen, dass die gelbe Farbe des Bromamylums in diesem Falle nicht leicht durch kleinere Mengen von Jod beeinträchtigt wird. Es kann selbst eine ziemliche Menge von blauem Jodamylum hinzugefügt werden, ohne dass länger, als nur auf Momente, die Farbe des Bromamylums verändert wird. Steigert man den Zusatz von Jodkalium, so kommt man auf einen Punkt, wo die blaue Farbe des Jodamylums sehr bald purpurroth wird, durch das vorhandene Brom, ungefähr so, wie sie dunkelbraun wird durch allmälig frei werdendes Chlor, wovon der wässrige Auszug der gebrannten Meerschwämme ein Beispiel abgiebt. Natürlich, wenn das Jod in überwiegender Menge vorhanden ist, so zeigt sich die blaue Farbe des Jodamylums constant und verdeckt die schwächere gelbrothe des Bromstärkmehls gänzlich. *(Arch. der Pharm. XXXI. S. 74—80).*

Kritische Bearbeitung der verschiedenen Bereitungsmethoden des Jodkaliums, von CAPAUN*.

Bei folgenden Versuchen, als deren Endresultat wieder die Vorzüglichkeit der TURNER'schen Methode hervorleuchtet, ging der Verf. allemal von

* Von der Hagen-Buchholzschen Stiftung mit der silbernen Medaille gekrönte Abhandlung.

4 Unzen Jod aus und beobachtete, wie nahe die durch jede Methode erlangte Ausbeute — bei gleichen Kosten — der theoretisch zu verlangenden von 5 Unzen 1 Drachme 55 Gran Jodkalium kam. Es wurden dabei die Laugen nicht krystallisirt, sondern stets zur Trockne verdampft, da bei Anwendung reiner Materialien eine gute Methode auch so nur reines Jodkalium geben kann. Um bei den Methoden, welche Jodwasserstoffs. anwenden, stets die Normalquantität von 4 Unzen Jod zu verwenden, bereitete man sich nach Brandes durch Zusammenbringen von Joddämpfen mit Schwefelwasserstoff eine Jodwasserstoffsäure von bestimmter Stärke in Vorrath.

I. Sättigung von Jodwasserstoffsäure mit ätzendem oder kohlensaurem Kali. Das angewendete Kali war nicht ganz frei von Kieselerde, man liess daher die neutrale Flüssigkeit eine Nacht absetzen, decantirte, filtrirte dann und dampfte ab. Man erhielt 4 Unzen, 7 Drachm. 20 Gran Jodkalium. Diese Methode ist wegen der dazu nöthigen Darstellung von Jodwasserstoffsäure in grösseren Mengen, die sehr zeitraubend und schwierig ist, praktisch nicht zu empfehlen.

II. Behandlung von Jod unter Mitwirkung von Wasser mit Kali. a) Nach Brandes, 4 Unzen Jod und 2 Unzen Aetzkali wurden mit 8 Unzen W. in einer Retorte erhitzt; es gelang nicht, alles Jod aufzulösen, selbst nicht, als man noch 2 Drachmen Aetzkali zusetzte; ja bei stärkerer Erhitzung zeigten sich sogleich Joddämpfe. Man fuhr mit dem Kalizusatz fort, bis man, nach Consumtion von 4 Unzen 3 Dr. gewöhnlichen Aetzkalis, endlich eine helle Lösung erhalten hatte. Man verdampfte nun rasch zur Trockne, glühte den Rückstand bis zu Zerstörung des jods. Kalis, wobei nur unbedeutendes Spritzen entstand, zerschlug dann die Retorte, löste die 7 Unzen 1 Drachme wiegende sehr alkalische Masse in warmem Wasser auf, neutralisirte den Alkaliüberschuss durch eine Menge von Hydriods., welche 2 Unzen 2 Drachmen Jod entsprach, und verdampfte. Man erhielt 6 Unzen 5 Dr. Jodkalium, oder auf 4 Unzen Jod berechnet, 4 Unzen 1 Dr. 55 Gran.

b) Man übergoss ein Gemenge von 4 Unzen Jod und 4 Unz. 3 Dr. Aetzkali mit 12 Unzen W., erwärmte bis zum Verschwinden der braunen Farbe, verdampfte die Lösung zur Trockne, digerirte den Rückstand zweimal hintereinander mit 12 Unzen Alkohol von 0,845. Das Ungelöste wurde geglüht, in warmem Wasser gelöst und durch etwas Hydriods. neutralisirt; die alkoholische Lösung wurde abdestillirt, der Rückstand ebenfalls in W. gelöst und neutralisirt. Im Ganzen wurde hierzu noch so viel Hydriodsäure verwendet, dass sie 2 Unzen 3 Drachm. Jod gleich kam. Endlich wurden die vereinigten Lösungen abgedampft und lieferten 6 Unzen 5 Drachm. Jodkalium oder per 4 Unzen Jod, 4 Unzen 1 Dr. 33 Gran. Diese Methode

ist noch theurer und noch mehr Verlusten ausgesetzt, als die vorige. Das Product war schön.

c) Nach der *Pharm. borussica:* Um sich die hierzu erforderliche kohlensäurefreie Aetzlauge zu verschaffen, wurde Pottasche wie gewöhnlich causticirt, die noch siedendheisse Lauge zugedeckt, nach einigen Stunden Ruhe noch heiss und klar abgeschöpft und bei lebhaftem Feuer in einem blanken eisernen Gefässe schnell auf 1,19 spec. Gew. abgeraucht. 6 Unzen dieser Lauge wurden nun sogleich bei + 40° R. in einer Porzellanschale allmälig mit 4 Unzen Jod versetzt. Die Flüssigkeit war dunkelrothbraun, wurde aber durch wenige Drachmen Aetzkali ganz hell, ohne bedeutend alkalisch zu werden. Die Flüssigkeit wurde nun (bei Anwendung kohlensäurehaltiger Lauge würde jetzt erst das unzersetzte kohlens. Kali durch Hydriods. zu sättigen sein) zur Krystallhaut abgedampft und nach Berzelius Vorschlage über Nacht das jodsaure Kali auskrystallisirt, um es dann, abgeschieden und mit kaltem Wasser gewaschen, für sich zu glühen. Auch die Lauge wurde abgedampft und der Rückstand unter den bekannten Vorsichtsregeln schwach geglüht, bis zu völligem Aufhören der Sauerstoffentwicklung und ganz ruhigem Fliessen der Masse, wozu oft mehr, als die von der *Pharm. bor.* vorgeschriebene Viertelstunde Zeit nöthig ist. Der Verf. zieht das Glühen in Glaskolben dem Vorschlage von Duflos vor, der die Masse in eisernen Gefässen glüht und auf eine eiserne Platte ausgiesst. Wegen des häufig vorhandenen freien Jods ist im letztern Falle stets eine Verunreinigung des Präparats mit Eisen zu fürchten. Die erkaltete Masse wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und verdampft. Man erhielt 5 Unzen 20 Gr. Jodkalium. Die Ausbeute kommt der Theorie sehr nahe. Ein Gehalt an jodsaurem Kali ist aber, wenn man nicht zu stark glühen und dann wieder an Jod verlieren will, nicht wohl zu vermeiden. Behandlung mit Alkohol würde zu theuer sein.

d) Nach Turner. Man verfuhr im Anfange ganz wie vorhin, verdünnte aber die erhaltene neutrale Lauge (welche hier eher etwas Jod, durchaus kein Kali im Ueberschusse enthalten darf) mit ihrem dreifachen Gewicht Wasser und leitete dann Schwefelwasserstoffgas unter stetem Umrühren hinein, bis ein Ueberschuss des Gases vorhanden blieb. Der Schwefel wurde dann abfiltrirt, ausgewaschen, die Flüssigkeit kurze Zeit gekocht und dann zur Trockne verdampft. Man erhielt 4 Unz. 4 Dr. 24 Gr. Jodkalium. Berücksichtigt man, dass man so stets reines Jodkalium erhält, die Operation des Glühens umgeht, auch ein kleiner Kohlensäuregehalt der Lauge nicht schadet, so wird dadurch der Uebelstand, dass man sehr viel Flüssigkeit und eine etwas geringere Ausbeute erhält, wohl wieder ausgeglichen.

III. Darstellung des Jodkaliums durch doppelte Zer-

setzung. a) Nach HERMANN. Man rieb 4 Unzen Jod in einer Porzellanschale mit einem dickflüssigen Brei aus frisch gebranntem Kalk so lange zusammen, bis die Masse eine leichte Färbung erhielt. Da sich dabei offenbar auch jodsaures Kalk bildet, wurde die Masse nun eingetrocknet, geglüht, dann mit Wasser ausgelaugt, filtrirt, das Filtrat mit kohlens. Kali gefällt, wieder neutralisirt, der Kaliüberschuss durch etwas Hydriods. (= $2\frac{1}{2}$ Dr. Jod) neutralisirt und verdampft (wobei sich wiederholt noch kohlens. Kalk abschied). Man erhielt 4 Unzen 3 Dr. Jodkalium. Da HERMANN kein Glühen vorschreibt, also allen jodsauren Kalk verliert, muss er eine viel geringere Ausbeute erhalten haben.

b) Nach BAUP. Man vertheilte 2 Unzen Eisenfeile in 1 Pfd. Wasser und setzte allmälig 4 Unzen Jod zu, so dass die Temperatur nicht über 40° C. sich erhob. Alles Jod wurde ohne künstliche Erwärmung aufgenommen und die Flüssigkeit hellte sich ganz auf. Man filtrirte, verdünnte durch 6 Pfund destill. Wasser, erhitzte zum Sieden und versetzte so lange mit einer Lösung von 1 Th. kohlens. Kali in 6 Theilen Wasser, als ein Niederschlag entstand. Das Fällen in der Hitze mit verdünnten Lösungen macht den Niederschlag weniger voluminös. Man verbraucht etwa $2\frac{1}{2}$ Unze kohlensaures Kali. Der Niederschlag wurde rasch abfiltrirt, mit heissem destill. Wasser ausgewaschen, das überschüssige kohlens. Kali des Filtrats durch Hydriodsäure (= 3 Dr. 5 Gr. Jod) neutralisirt u. nun verdampft. Man erhielt, auf 4 Unzen Jod, 4 Unz. 3 Dr. Jodkalium. Anwendung reinen Eisens, vorsichtige Vermeidung zu starker Erhitzung und vollständiges Aussüssen der Niederschläge sind wesentliche Bedingungen, wenn diese Methode gute Resultate geben soll. — Warum CAILLOT vorschreibt, anfangs mit kohlens. Kali, zuletzt mit Aetzkali zu fällen, sieht der Verf. nicht ein, ebenso wenig, warum man den Kaliüberschuss mit Eisenjodür stets mit Hydriodsäure wegschaffen soll.

c) Nach WINCKLER. Man verfuhr mit 4 Unzen Eisenfeile, 2 Pfd. Wasser und 4 Unzen Jod ganz wie vorhin (da das Zusammenbringen auf Einmal nach WINCKLER'S Vorschrift leicht zu grosse Erhitzung und Jodverlust veranlasst), behandelte die Lösung wie vorhin mit kohlensaurem Kali, sättigte aber dann nicht mit Hydriodsäure, sondern verdampfte zur Trockne und behandelte die Salzmasse mit Alkohol von 80 p. c., so lange dieser noch Jodkalium aufnahm. Man brauchte dazu 4 Pfd. Alkohol. Die Lösung wurde von dem kohlens. Kali abgegossen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand verdampft, die Salzmasse in einem hessischen Schmelztiegel geschmolzen, auf eine Marmorplatte ausgegossen, wonach sie schmutziggrau erschien, nochmals aufgelöst, filtrirt und verdampft. Man erhielt 3 Unz. 6 Dr 17 Gr. Jodkalium. WINCKLER selbst erhielt nicht mehr als 4 Unzen. Es ist

schwer einzusehen, warum er diese Methode der einfacheren Baup'schen vorzieht.

d) Nach Duflos. Man nahm 4 Unzen Jod und 4 Unzen granulirtes Zink (der Ueberschuss ist wegen Vermehrung der Berührungspunkte nöthig), übergoss mit 8 Unzen Wasser und liess stehen. Als sich keine Einwirkung zeigte, wurde sie durch künstliche Erwärmung befördert, bis die anfänglich sich dunkel färbende Flüssigkeit wieder ganz hell geworden war. Man filtrirte nun, wusch den Rückstand mit destillirtem Wasser ab, erhitzte das Filtrat zum Sieden und fällte es, wie nach Baup, durch kohlens. Kali, wobei, da basisch kohlens. Zinkoxyd entsteht, Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht. Hier ist ein Ueberschuss des Fällungsmittels nöthig, um sicher alles Zink zu entfernen. Der Niederschlag liess sich leicht auswaschen. Das Filtrat wurde durch Hydriods. (= $5\frac{1}{3}$ Dr. Jod) gesättigt, und mit Schwefelwasserstoffgas der Sicherheit wegen behandelt und abgeraucht. Man erhielt, per 4 Unzen Jod, 5 Unzen 17 Gr. Jodkalium. Diese Methode verdient alle Aufmerksamkeit. Der Zinkniederschlag kann sehr gut auf Chlorzink oder Zinkoxyd benutzt werden. Jodverluste durch Erhitzung, oder durch Oxydation des Metalls, wie bei der Baup'schen Methode, können hier nicht vorkommen.

e) Nach Serullas. Ein Antimonüberschuss ist auch hier gut; Zusammenschmelzen ist nicht nöthig, sondern es reichte hin 4 Unzen Jod mit 1 Pfund Wasser und 4 Unzen Antimonpulver zu erwärmen. Als die Flüssigkeit wieder klar geworden war, liess man absetzen, filtrirte, wusch den Rückstand mit destill. W. aus und kochte ihn mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali (2 Unzen). Die Lauge wurde dann abgegossen und der Bückstand war Antimonoxyd, indessen nicht so völlig frei von Jod, dass man sie auf Brechweinstein geradezu benutzen konnte. Die alkalische Lauge wurde nun mit der sauren, vom Antimonabsatze getrennten Flüssigkeit vorsichtig vereinigt, um das Aufbrausen zu mässigen, dann der noch vorhandene geringe Ueberschuss von Hydriodsäure durch etwas Kali abgestumpft, filtrirt und abgeraucht. Man erhielt nur 3 Unzeu 7 Drachmen 25 Gran Jodkalium.

IV. Darstellung mittels alkoholischer Jodtinctur. a) Nach du Menil. Diese Methode unterscheidet sich nur durch die Anwendung des Weingeistes von der sub I. erwähnten. Die Anwendung des Weingeistes ist aber theuer und wegen der Zersetzung durch das Kali geeignet, ein nicht ganz reines Product zu liefern. — Eine Auflösung von 4 Unzen Jod in 4 Pfund Weingeist von 80 p. c. wurde durch Schwefelwasserstoff in Hydriodsäure verwandelt und dann vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt; dann aus 3 Unzen Aetzkali und 1 Pfund Weingeist von 80 p. c. eine möglichst

wenig gefärbte Lösung bereitet, beide Lösungen bis zur Neutralisation vermischt, abdestillirt, filtrirt, verdampft. Man erhielt 4 Unzen 2 Dr. 4 Gr. gelblich gefärbten und dumpfig riechenden Jodkaliums, dem man durch Behandlung mit Blutlaugenkohle wohl die Farbe, nicht aber den Geruch ganz nehmen konnte.

b) Nach TADDEI. Eine Lösung von 4 Unzen Jod in 4 Pfd. Weingeist von 80 p. c. wurde allmälig mit einer Lösung von 6 Unzen gewöhnlicher Kalischwefelleber in 3 Pfund Weingeist versetzt, der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand verdampft. Man erhielt 4 Unzen 10 Gran sehr weisses Jodkalium. Ein etwa angewendeter Ueberschuss von Schwefelleber muss durch Zusatz von etwas Jod vor dem Verdampfen ausgeglichen werden. TADDEI schreibt das durch Reduction des schwefels. Kalis gewonnene Schwefelkalium vor, diess ist aber unbequem in grösseren Mengen darzustellen und hat keinen reellen Vortheil. Die Methode consumirt viel Alkohol und ist daher theuer.

c) Nach GEIGER. Man löste 6 Unzen Schwefelleber in 3 Pfund Weingeist und setzte nach und nach unter starkem Umschütteln 4 Unzen Jod zu, indem man, um die Neutralisation genau erreichen zu können, einen Theil der Schwefelleberlösung erst zurückbehielt und erst dann, als nach längerem Schütteln und Digeriren alles Jod gelöst war, und Farbe und Geruch der Lösung Jodüberschuss andeutete, zur genauen Neutralisation, die hier sehr wichtig ist, verwendete. Dann wurde der Schwefel abfiltrirt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand verdampft. Man erhielt 4 Unzen 6 Drachm. 15 Gran Jodkalium. Die Methode ist billiger, als die vorige. Bei grösseren Mengen wird die vollständige Auflösung des Jods schwierig sein.

Nach der aus 4 Unzen Jod erhaltenen Ausbeute ordnen sich die geprüften Methoden folgendermaassen:

	Methode	Unz.	Dr.	Gr.	
1)	Methode der *Pharm. bor.*	5 Unz.	— Dr.	20 Gr.	Product nicht jodsäurefrei.
2)	- von DUFLOS.	5 -	— -	17 -	Verdient Aufmerksamkeit.
3)	Directe Methode I.	4 -	7 -	20 -	Prakt. unbequem.
4)	Methode v. GEIGER.	4 -	6 -	15 -	wird durch den Alkohol etwas theuer u. ist im Grossen schwieriger auszuführen.
5)	Methode v. TURNER.	4 -	4 -	24 -	einfach auszuführen und ganz schönes Product.

6)	Methode von Baup.	4 Unz.	3 Dr.	— Gr.
7)	- von du Menil	4 -	2 -	4 -
8)	- v. Brandes a)	4 -	1 -	55 -
9)	- dito b)	4 -	1 -	33 -
10)	- v. Hermann	4 -	— -	28 -
11)	- v. Taddei.	4 -	— -	10 -
12)	- v. Serullas.	3 -	7 -	25 -
13)	- v. Winckler.	3 -	6 -	17 -

Im Grossen wurden diese Resultate in einigen Fällen bestätigt gefunden. So lieferten $6\frac{1}{4}$ Pfund Jod nach der *Pharm. bor.* 7 Pfd. 9 Unzen; 4 Pfd. Jod nach Turner $4\frac{3}{4}$ Pfd.; $4\frac{3}{4}$ Pfd. Jod nach Hermann $5\frac{1}{4}$ Pfd., und 4 Pfd. Jod nach Duflos 4 Pfd. 14 Unzen krystallisirtes Jodkalium. *(Arch. der Pharm. XXXI. p.* 36—72*)*.

Ueber Darstellung des kohlensauren Baryts und dessen Anwendung zur Sodabereitung, von Weiss.

Unter allen vorgeschlagenen Methoden zu Zersetzung des Schwerspaths sind folgende zwei die billigsten und vollständigsten:

1) Glühen des Schwerspathpulvers mit $\frac{1}{8}$ Holzkohle und $\frac{1}{4}$ Roggenmehl oder Colophonium in bedeckten Tiegeln und nochmaliges Durchglühen des gepulverten, mit $\frac{1}{8}$ Kohle und etwas Wasser zu Kugeln gekneteten und mit Kohlen geschichteten Products. Die erhaltene bräunlichgraue Masse giebt mit heissem W. eine Lösung, aus der das Schwefelbaryum leicht krystallisirt. Man entzieht dieser Lösung den Schwefelwasserstoff am besten nach Vogel durch anhaltendes Kochen mit Kupferhammerschlag und hat dann Aetzbarytlösung. Will man Chlorbaryum darstellen, so nehme man die Salzsäure ja nicht in Ueberschuss und reinige die Krystalle sorgfältig durch Abwaschen und Umkrystallisiren

2) Schmelzen von 2 Schwerspath mit 1 Chlorcalcium (Driessen) oder von 4 Schwerspath, 3 Chlorcalcium und 1 Eisenfeilstaub (Duflos) in bedeckten Tiegeln; Auslaugen der erkalteten gepulverten Masse mit heissem Wasser, Hinstellen der Lauge an die Luft, Filtriren und Krystallisirenlassen des Chlorbaryums.

Die Aetzbarytlauge kann sehr vortheilhaft zu Darstellung von Aetzkali oder Aetznatron mittels schwefels. Kali oder Natron benutzt werden. Die Darstellung kohlens. Baryts kann geschehen aus dem Chlorbaryum mit kohlensaurem Ammoniak unter gleichzeitiger Salmiakgewinnung, oder durch kohlensauren Kalk. Letzteres Verfahren ist für die Sodabereitung aus schwe-

felsaurem Natron und kohlens. Baryt nach KOELREUTER wichtig. Der Verf. überzeugte sich, dass man allerdings den Schwerspath durch kohlens. Kalk in der Kälte durch Zusammenreiben mit W. zersetzen könne. Indessen gab ein Versuch mit 122 Gr. Schwerspath und 50 Gr. kohlens. Kalk nebst 2 Unzen Wasser nur 5,7 Gr. kohlens. Baryt; wendete man aber statt reinen Wassers kohlensaures Wasser an (8 Unzen) und liess unter Umschütteln 14 Tage lang stehen, so erhielt man 32 Gr. kohlens. Baryt. Theoretisch sollten 98 Gr. erhalten werden, und diese vollständige Zersetzung würde bei sehr niederen Temperaturen wohl zu erreichen und gewiss da, wo man natürliche Säuerlinge zur Disposition hat, praktisch ausführbar sein.

Der Verf. versuchte auch unter ähnlichen Bedingungen, d. h. durch gleichzeitige Anwendung von kohlens. Kalk, kohlensaurem Wasser und niederer Temperatur den schwefels. Baryt unmittelbar zu zersetzen. Nur bei sehr feiner Zertheilung der Salze und anhaltendem Zusammenreiben gelang es, kleine Mengen kohlens. Baryt zu erhalten, am meisten in einem mit frisch gefälltem kohlensaurem Kalk und geschlämmtem Schwerspatpulver bei — 12 — 14° R. angestelltem Versuche, wo etwa $\frac{1}{6}$ des Schwerspaths zersetzt wurde. *(Arch. der Pharm. p. 80 — 87).*

Ueber das Atomgewicht des Zinks, von JACQUELAIN.

Analytische Arbeiten über die Zusammensetzung käuflichen Zinks führten den Verf. auf einige Versuche über die Gewichtszunahme des reinen Zinks bei seiner Verwandlung in Oxyd. Das reine Zink stellte sich der Verfasser nach einer Methode dar, die er auch auf die Reindarstellung von Cadmium, Wismuth, Antimon und Blei mit Erfolg angewendet haben will. Der dazu nöthige Apparat besteht aus einer WOULF'schen Flasche mit zwei Oeffnungen; die eine trägt eine gerade Röhre, um die durch Schwefel und Chlor gereinigte Schwefelsäure hineinzuschaffen; aus der andern ragt eine gekrümmte Röhre hervor, deren horizontaler Arm zwei kleine Kugeln trägt und mit Kautschuk an einen Waschapparat mit Kalilauge befestigt ist; diesen folgen dann wieder zwei sehr grosse Uförmige Röhren mit frisch geglühtem Chlorcalcium.

Endlich folgt das Porzellanrohr, welches 4 Schiffchen enthält, wovon die beiden ersten mit geschmolzenem Zink angefüllt sind, während die beiden anderen leer bleiben. Endlich schliesst sich das hintere Ende an einen letzten Trockenapparat an, der selbst wieder durch eine im Winkel gebogene Röhre geschlossen wird, welche zu verschiedenen Tiefen in Schwefelsäure getaucht

wird, je nachdem es nöthig ist, die Spannkraft im Innern des Apparates zu steigern.

Mittels dieser Anordnung verliert der Wasserstoff anfangs beinahe die ganze Menge Wasserdampf, die er mit fortgerissen hatte; wenn er darnach über das geschmolzene Zink streicht, sättigt er sich mit metallischen Dämpfen nach Art eines Gases, dass mit einem Ueberschusse von Flüssigkeit in Berührung steht, und setzt dieselben wieder an den Wänden der Porzellanröhre ab, die zu kalt sind, um den gasförmigen Zustand des Metalles zu erhalten.

Die Vorsichtsmaassregeln, welche man nehmen muss, um die Operation zu einem guten Ende zu bringen, bestehen darin, dass man bei gewöhnlichem Drucke destillirt, wenn sehr schwere Dämpfe, wie die des Antimons, vorliegen, dagegen den innern Druck erhöht, wenn man ein flüchtigeres Metall, wie etwa das Cadmium, destillirt, und dass man den Wasserstoffstrom bis zur vollständigen Abkühlung der Porzellanröhre unterhält. Verfährt man so, so befreit man die flüchtigen Metalle von den beständigen (d. h. bei der angewandten Temperatur). Man kann in gleicher Weise einem schmelzbaren Metalle den geringen Schwefel- und Arsenikgehalt entziehen.

Um das Zink direct zu oxydiren, wurde eine Quantität des Metalls abgewogen, in schwacher Salpetersäure aufgelöst, die Lösung im Platintiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht (wobei der Tiegel in einen gut bedeckten irdenen Tiegel eingeschlossen wurde), bis drei Wägungen mit einander übereinstimmten. Man fand aus zwei Versuchen, dass dabei 413,7 Theile reines Zink 100 Theile Sauerstoff aufgenommen hatten. — Man bereitete sich nun auch aus gewogener Menge Zink Zinkvitriol, und zersetzte denselben durch Glühen, wobei reines Zinkoxyd zurückblieb. In zwei Versuchen hatten 413,5 und 414,6 Th. Zink 100 Th. Sauerstoff aufgenommen. Es ergiebt sich aus diesen Versuchen die Zahl 414 für das Atomgewicht des Zinks, also eine bedeutend höhere, als die bisher angenommene. *(Compt. rend.* 1842. *Mai p.* 636*)*.

Kleinere Mittheilung.

Neue Platinverbindung. Rogers & Boyé haben durch Abdampfung einer Lösung von Platin in Königswasser bis zur Trockne, allmäliges Zusetzen eines grossen Ueberschusses von Königswasser in kleinen Mengen, Abfiltriren des ausgeschiedenen Pulvers und Pressen desselben zwischen Löschpapier ein Salz erhalten, welches ganz kleine gelbe, zerfliessliche Krystalle bildet und aus Platinchlorid u. Stickstoffoxyd besteht. Es zerlegt sich schon durch Wasserzusatz unter Aufbrausen in seine Bestandtheile; bei 100° verliert es kein Wasser. Die Analysen geben im Mittel 41,26 Pt, 43,89 Cl, 4,89 Stickstoffoxyd u. 9,87 W. *(Lond. and Edinb. phil. Mag.* 1840. *Nov. pag.* 397*)*.

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss in Leipzig* zu beziehen.

Zum Besten der Unterstützungsgesellschaften würdiger Apothekergehülfen in Nord- und Süd-Deutschland

erscheint noch im Laufe dieses Jahres im Verlage des Unterzeichneten auf Subscription:

Tabellarische Uebersicht

aller

in der Preuss. Pharmacopoe aufgenommenen organischen Droguen

mit

ihrer Abstammung, Classification im natürlichen Systeme, ihrem verschiedenen Vorkommen im Handel, ihren Hauptbestandtheilen, ihrer Verwechselung und Verfälschung, nebst den Unterscheidungsmerkmalen; ferner mit Angabe der Ausbeute an äther. und fettem Oele, Extract, des Verlustes beim Trocknen, der Einsammlungszeit, des Vaterlandes etc. etc.

Nach dem LINNÉ'schen Sexual-Systeme geordnet für jüngere Pharmaceuten und Droguisten entworfen

von

Hermann Thieme.

Subscriptionspreis 22 gGr.

Der Verfasser übergiebt den Pharmaceuten und Droguisten vorbenannte Tabellen in der Hoffnung, dass er seine Aufgabe gelöst, nämlich, dass er Alles, was namentlich dem Pharmaceuten von den organischen Droguen zu wissen nöthig, in möglichster Kürze und soweit dasselbe auf eigener Erfahrung beruht, auf das Gewissenhafteste zusammengestellt hat. Mit grossem Fleisse ist das in 14 Rubriken eingetheilte Werkchen bearbeitet und darf besonders den jüngeren Pharmaceuten als ein sehr brauchbares Buch empfohlen werden, wobei es denn nicht minder den älteren Apothekern manche interessante Nachweisung liefert.

Es lässt sich nicht zweifeln, dass bei dem guten Zwecke, die Unterstützung nothleidender Apothekergehülfen, den der Verfasser mit der Herausgabe verbindet, es sich einer bedeutenden Abnahme zu erfreuen haben wird,

Geneigte Subscriptionen, welche möglichst bald erbeten werden, übernimmt jede Buchhandlung.

Crefeld, im September 1842. ***C. M. Schüller.***

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

5. November 1842. №. 48.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure, von Voelckel.

1) Zersetzung des Schwefelcyankaliums durch Salzsäure. Das Hauptproduct dieser Zersetzung ist zuerst von Woehler als geschwefelte Schwefelblausäure bemerkt, später von Liebig auf trocknem Wege dargestellt, als Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure beschrieben, von Woskresensky analysirt und $= Cy_2\ S_3\ H_2$ gefunden worden. Der Verf. wählt den Namen Ueberschwefelblausäure. Dieselbe lässt sich am bequemsten und einfachsten auf nassem Wege darstellen und zwar erhält man sie auf verschiedene Weise; leicht z. B. wenn man eine Auflösung von Schwefelcyankalium mit salzsaurem Gas sättigt. Das Gas wird unter Wärmeentwickelung absorbirt, wodurch ein Theil Schwefelblausäure unzersetzt ausgetrieben wird, die sich an ihrem Geruche hinlänglich erkennen lässt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Ueberschwefelblausäure in der Form eines gelben Pulvers ab, unter gleichzeitiger Entwickelung einer Menge Gase, unter denen kohlensaures Gas vorwaltet. In gewissen Fällen entwickelt sich Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff; Ameisensäure, Blausäure und Ammoniak finden sich meistens in der rückständigen Flüssigkeit.

Der grösste Theil dieser Zersetzungsproducte lässt sich vermeiden und man erhält Ueberschwefelblausäure in weit grösserer Menge, wenn eine kalt gesättigte Auflösung von Schwefelcyankalium in Wasser mit ihrem 6—8fachen Volum starker Salzsäure vermischt und 24 Stunden sich selbst überlassen wird. Im Anfange gesteht das Ganze zu einem weissen Brei, der schon nach einigen Minuten sich anfängt gelb zu färben. Nach einer Stunde

etwa tritt eine Gasentwicklung ein, es entwickelt sich kohlensaures Gas und Blausäure, die Masse verliert ihre gelatinöse Beschaffenheit und verwandelt sich in einen Brei von feinen Nadeln, die man mit kaltem Wasser nur auszuwaschen hat, um reine Ueberschwefelblausäure zu haben.

Die Ueberschwefelblausäure ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in kochendem löst sie sich vollständig, aber nur in geringer Menge auf und krystallisirt beim Erkalten in prächtigen gelben Nadeln. In Alkohol und Aether ist sie ebenfalls auflöslich, und zwar mehr, als in kochendem Wasser. Die Auflösung in Wasser und Alkohol reagirt schwach sauer, und giebt mit folgenden Metallsalzen Niederschläge. Mit essigsaurem Blei einen schönen gelben, mit salpetersaurem Silber einen ähnlichen, der sich aber leicht unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt; mit Quecksilberchlorid einen gelblichweissen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen gelben, mit Zinnchlorür einen gelben, mit Platinchlorid einen braungelben. Die übrigen Metallsalze wurden nicht gefällt.

Bei den Analysen wurden folgende Resultate erhalten*:

C	16,19	16,07	16,29	2 =	151,70	16,05
N				2 =	177,04	18,73
H	1,43	1,62	1,49	2 =	12,48	1,32
S	63,71	63,65	—	3 =	603,48	63,90
					944,70	100,00.

Diese Resultate stimmen mit den von Woskresensky erhaltenen vollständig überein.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes wurde die Bleiverbindung gewählt. Um dieselbe rein zu erhalten, löst man die Säure in kochendem Wasser auf, und fällt sie mit essigsaurem Bleioxyd. Eine alkoholische Auflösung ist zu dieser Darstellung nicht anwendbar, weil die Bleiverbindung beim Auswaschen mit Alkohol zersetzt wird in ein zurückbleibendes basisches Salz und in Ueberschwefelblausäure, die sich in Alkohol auflöst.

Die Bleiverbindung ist in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren ganz unlöslich. Sie gleicht im Aeussern dem chromsauren Bleioxyd vollkommen. Zu den Analysen wurde sie im Wasserbade bei 100° getrocknet.

C	6,46	6,50			2 =	151,70	6,81
N					2 =	177,04	7,95
S					3 =	603,48	27,11
Pb	58,63	58,04	59,24	58,79	1 =	1294,50	58,13
						2226,72	100,00

* Zur Absorption der schwefligen Säure war zwischen dem Chlorcalciumrohre und dem Kaliapparate eine Röhre mit Bleisuperoxyd angebracht.

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass die absolute Anzahl der Atome durch die Formel C_2 N_2 H_2 S_3 ausgedrückt wird, und das in den Ueberschwefelcyanverbindungen, wie in den Schwefelcyanverbindungen die 2 Atome Wasserstoff der Säure durch 1 Atom Metall ersetzt werden.

Der bei obigen Analysen gefundene Wasserstoff ist so geringe, dass man ihn als zur Zusammensetzung nicht wesentlich betrachten kann. Er rührt theils von der hygroskopischen Eigenschaft des Kupferoxydes her, theils aber auch davon, dass das Bleisalz selbst bei 100° noch etwas Wasser zurückhält. Einer höheren Temperatur darf man es nicht aussetzen, da es schon bei 100° in geringer Menge unter Entwickelung von Schwefelkohlenstoff zersetzt wird. Erhitzt man stärker, so entweicht zuerst Schwefelkohlenstoff, etwas Schwefelblausäure, Schwefel und in starker Hitze Cyan, während Schwefelblei zurückbleibt.

Ausser dieser neutralen Bleiverbindung erhält man noch eine basische, durch Fällen einer Auflösung der Ueberschwefelblausäure, mit überschüssig zugesetztem basisch essigsaurem Bleioxyde. Im Aeussern gleicht sie der vorigen vollkommen. Durch verdünnte Säuren wird sie in die neutrale Verbindung verwandelt. In der Wärme zersetzt sie sich noch leichter, als die neutrale. Beim Glühen giebt sie dieselben Producte, wie diese.

C	5,15				4	=	303,40	5,19
N	6,01				4	=	354,08	6,06
S					6	=	1206,96	20,67
Pb	—	66,72	66,95	67,12	3	=	3883,50	66,53
O					1	=	100,00	1,55
							5847,94	100,00

Es ist diess also eine Verbindung von 2 Atomen des neutralen Salzes mit 1 Atom Bleioxyd C_4 N_4 S_6 Pb_3 $= 2\ (C_2\ N_2\ S_2 + PbS) + PbO$.

Leitet man Salzsäuregas in eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium, indem man durch Abkühlen jede Erhitzung sorgfältig vermeidet, so scheidet sich auch nach kurzer Zeit Ueberschwefelblausäure in grosser Menge ab, unter gleichzeitiger Bildung von Blausäure, Ameisensäure, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, während Schwefelwasserstoff hier unter den Zersetzungsproducten gänzlich fehlt. Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff treten nur in geringer Menge auf, manchmal fehlen sie sogar ganz. Abstrahiren wir einstweilen von diesen letzteren, so haben wir bei diesem Versuche als Hauptzersetzungsproducte der Schwefelblausäure unter Mitwirkung einer Säure bei gewöhnlicher Temperatur nur Ueberschwefelblausäure, Blausäure, Ameisensäure und Ammoniak; beide letztere wieder als Zersetzungsproducte der Blausäure. Diese Zersetzung der wässrigen Schwefelblausäure ist derjenigen ganz gleich, welche WOEHLER bereits früher bei

der wasserfreien beobachtete. 3 Atome Schwefelblausäure zerlegen sich in 2 Atome Ueberschwefelblausäure und 1 Atom Blausäure. Die Salzsäure bewirkt diese Umsetzung der Schwefelblausäure, indem sie ihr das zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser entzieht. Aehnlich wie die Salzsäure verhalten sich andere Säuren, die eine starke Verwandtschaft zum Wasser haben, z. B. die Schwefelsäure.

Die Bildung von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff rührt von einer andern Zersetzung der Schwefelblausäure her. 1 Atom Schwefelblausäure verwandelt sich unter Aufnahme der Bestandtheile von 2 Atomen Wasser in 1 Atom Kohlensäure, 1 Atom Schwefelkohlenstoff und 2 Atome Ammoniak.

Erhitzen wir dagegen Schwefelblausäure oder eine Auflösung von Schwefelcyankalium mit einem grossen Ueberschusse flüssiger Salzsäure zum Kochen, so bildet sich wenig oder keine Ueberschwefelblausäure, sondern Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. 1 Atom Schwefelblausäure zerlegt sich unter Aufnahme der Bestandtheile von 4 Atomen Wasser in 2 Atome Kohlensäure, 2 Atome Schwefelwasserstoff und 2 Atome Ammoniak.

Leiten wir daher Salzsäure in eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium, ohne dieselbe abzukühlen, so finden diese Zersetzungen der Schwefelblausäure Statt. Es hängt dann von der Concentration der Auflösung ab, ob die eine oder die andere überwiegt. Je verdünnter dieselbe ist, desto weniger erhält man Ueberschwefelblausäure.

Es ist daher am zweckmässigsten, die Ueberschwefelblausäure durch Zersetzung von Schwefelcyankalium in der Kälte darzustellen. Hierbei ist es nun gleichgültig, ob die Auflösung concentrirt oder verdünnt ist; es findet nur der Unterschied Statt, dass sich die Ueberschwefelblausäure in einer verdünnten Auflösung viel später bildet, als in einer concentrirten, indem die Schwefelblausäure nur von concentrirter und nicht von verdünnter Salzsäure in Ueberschwefelblausäure und Blausäure zerlegt wird. Wenn man sie durch Einleiten von Salzsäuregas darstellt, so ist das beste Verhältniss auf 1 Th. Schwefelcyankalium 5 Theile Wasser.

Man wird gleich finden, dass die gelben Körper, welche früher bei Vermischung von Schwefelblausäure mit Schwefelsäure (Vogel), bei Behandlung von Schwefelcyankalium mit conc. Schwefelsäure, ja selbst nur durch längeres Stehen concentrirter Schwefelblausäure an der Luft erhalten wurden, Ueberschwefelblausäure sind. Verdünnte Schwefelblausäure hält sich auch an der Luft unverändert. Wendet man zu Zersetzung des Schwefelcyankaliums nur verdünnte Schwefels. und nicht im Ueberschusse an, so erhält man reine wässrige Schwefelblausäure ohne Zersetzung.

Von conc. Salzs. wird die Ueberschwefelblaus. im Kochen aufgelöst, aber nur wenig zersetzt (unter Aufnahme von W. und Bildung von Kohlen-

säure, Schwefel, Schwefelwasserstoff und Ammoniak). — Salpetersäure bewirkt besonders in der Wärme die Bildung von Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich schon in der Kälte auf, Wasser scheidet sie aus dieser Auflösung unverändert wieder ab, beim Kochen dagegen beobachtet man eine Entwickelung von schwefliger S. Von wasserfreiem Chlorgas erleidet sie bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, bei gelindem Erwärmen aber wird sie unter Bildung von Chlorschwefel, Chlorcyan und Salzsäure in einen braunrothen, in Wasser unlöslichen Körper verwandelt. Leitet man in ihre Auflösung in Wasser Chlorgas, so scheidet sich ein gelber, in Wasser unlöslicher Körper ab, durch überschüssiges Chlor verschwindet derselbe wieder unter Bildung von Schwefelsäure und Salzsäure.

Gegen Alkalien zeigt sie ein im höchsten Grade merkwürdiges Verhalten. Bringt man sie mit irgend einem Alkali, z. B. Ammoniak in Berührung, so findet augenblicklich eine Zersetzung Statt, es scheidet sich ein weisser Körper ab, während die darüber stehende Flüssigkeit gelb gefärbt ist. Dieser weisse Körper ist nichts anderes, als Schwefel in einem der Schwefelmilch ähnlichen Zustande.

Die gelbe ammoniakalische Lösung enthält weder Schwefelcyanammonium noch Schwefelammonium. Setzt man eine sehr verdünnte Säure hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit Ueberschwefelblausäure in feinen glänzenden Nadeln ab, die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält keine Schwefelblausäure; diese wird erst beim Erhitzen gebildet. Durch concentrirtere Säuren dagegen wird Ueberschwefelblausäure abgeschieden, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit Schwefelblausäure enthält. Beim Abdampfen, dasselbe mag in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume über Schwefelsäure geschehen, zersetzt sich die ammoniakalische Lösung in Ueberschwefelblausäure, die sich als gelbes Pulver absetzt, während die Flüssigkeit dabei immer farbloser wird und nur Schwefelcyanammonium in Auflösung bleibt. Bringt man die auf diese Weise abgeschiedene Schwefelblausäure von neuem mit Ammoniak in Berührung, so wiederholen sich diese Zersetzungen genau auf dieselbe Weise, wodurch sich die Ueberschwefelblausäure endlich vollständig in Schwefel und Schwefelblausäure zerlegen lässt. Die Menge Schwefel, die sich jedesmal bei dieser Zersetzung abscheidet, ist nur gering, sie beträgt etwas über 5 pCt. vom Gewicht der Ueberschwefelblausäure; die Menge Schwefelcyanammonium, die sich beim Abdampfen bildet, ist auch nicht bedeutend. Der grösste Theil der Ueberschwefelblausäure scheidet sich wieder unverändert ab. Diese Zersetzung beruht auf einer eigenthümlichen Reaction der Ueberschwefelblausäure, welche bei einem Ueberschusse von Ammoniak und bei Gegenwart von Wasser Statt findet;

denn leitet man über die trockne Säure einen Strom wasserfreies Ammoniak, so absorbirt sie dasselbe, setzt man dann Wasser hinzu, so löst sie sich auf, ohne dass sich bedeutende Spuren von Schwefel abscheiden. Erwärmt man aber die wasserhelle Auflösung nur gelinde, so wird Ammoniak frei, zugleich trübt sie sich unter Abscheidung von Schwefel. Ein Theil Schwefelblausäure verbindet sich daher bei Gegenwart von Wasser ohne Zersetzung mit dem Ammoniak, während ein anderer bei weitem geringerer sich in Schwefel und eine Schwefelcyanverbindung zerlegt, die weniger Schwefel enthält, als die Ueberschwefelblausäure, aber mehr als die Schwefelblausäure; beim Abdampfen oder durch starke Säuren wird diese wieder in Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure zersetzt.

Die Zersetzung findet wahrscheinlich auf folgende Weise Statt: 2 Atome Ueberschwefelblausäure zerlegen sich in 1 Atom Schwefel und 1 Atom einer Verbindung $C_4\ N_4\ H_4\ S_5$ und diese ihrerseits wieder in 1 Atom Schwefelblausäure und 1 Atom Ueberschwefelblausäure. Dass eine solche Zwischenstufe zwischen diesen beiden Säuren angenommen werden muss, kann mit Sicherheit aus dem Umstande geschlossen werden, dass die nach Abscheidung des Schwefels erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit nicht die geringste Spur von Schwefelcyanammonium enthält, welches erst dann entsteht, wenn man die Auflösung abdampft oder eine starke Säure im Ueberschusse zusetzt.

Aehnlich wie das Ammoniak verhalten sich die anderen Alkalien und alkalische Erden, nur mit dem Unterschiede, dass sich beim Abdampfen keine Ueberschwefelblausäure abscheidet, sondern mit dem Alkali verbunden bleibt. Die Verbindungen der Ueberschwefelblausäure mit diesen sind nicht besonders ausgezeichnet, man kann sie von den Schwefelcyanverbindungen, die sich zugleich bilden, nicht trennen; die Metallsalze werden von denselben wie von der freien Säure gefällt.

Das Verhalten der Ueberschwefelblausäure in der Hitze ist leicht verständlich. Ihre Zersetzung beginnt schon bei 150° unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefelblausäure; bis 200° nimmt sie nur wenig zu. Bei stärkerem Erhitzen entweicht ausser diesen noch Schwefelkohlenstoff und Schwefel, bis bei noch gesteigerter Temperatur Ammoniak entweicht, und Mellon als ein grauer Körper zurückbleibt, der selbst wieder in starker Glühhitze vollständig unter Entwickelung von Cyangas verschwindet. Diese erst in höherer Temperatur eintretende Entwickelung von Ammoniak macht es wahrscheinlich, dass sich zuerst Melam bildet und dieses dann wieder in Ammoniak und Mellon zerfällt. Die bei dieser Metamorphose frei werdende Schwefelblausäure erleidet ihrerseits abermals eine Zersetzung, indem sie in Blausäure und Ueberschwefelblausäure zerlegt wird, welche sich an die obern Theile des Gefässes ansetzt.

Liebig führt als Zersetzungsproduct der Schwefelblausäure noch Schwefelkohlenstoff an, den er beim Schmelzen von Schwefelcyankalium in einem Strome von wasserfreiem Salzsäuregas erhielt. Die Schwefelblausäure musste, wie sich leicht begreift, in Blausäure und Ueberschwefelblausäure zerlegt werden. Aus der Zersetzung der letzteren in den erhitzten Theilen der Retorte erklärt sich daher leicht die Bildung von Schwefelkohlenstoff.

Liebig führt anmerkungsweise an, dass er auch mit von Voelckel selbst dargestellter Ueberschwefelblausäure einige Versuche angestellt habe. Er fand, dass sie sich bei 150° vollständig zerlege in reinen Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und einen Rückstand. Aus letzterem destillirt Schwefel ab und es bleibt dann eine in Alkalien und in Salpeters. lösliche, graugelbe, schwefelfreie Substanz, die Mellonwasserstoffsäure Gmelin's.

2) Zersetzung des Schwefelcyankaliums durch Chlor bei Gegenwart von Wasser. Hier handelt es sich um die neuerdings wieder durch Parnell und Bengiesser untersuchten Körper. Leitet man in eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium, während man dieselbe beständig durch kaltes Wasser abkühlt, einen Strom Chlorgas, so scheidet sich unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure, Blausäure oder Cyan ein gelbrother Körper ab, ohne dass man, (wenn kein cyansaures Kali vorhanden war) die geringste Spur einer Bildung von Kohlensäure oder Ammoniak bemerkt. Beim Abdampfen der von dem gelben Körper getrennten Flüssigkeit entweicht eine Menge Salzsäure unter Zurücklassung einer Salzmasse, welche aus schwefelsaurem Kali und einer überwiegenden Menge Chlorkalium besteht. Die auf diese Weise erhaltene Substanz besitzt folgende Eigenschaften: Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verdünnte Kalilauge löst sie in der Kälte schwierig, in der Wärme leicht und vollständig mit einer intensiv rothen Farbe auf. Am leichtesten bewirkt man diese Auflösung, wenn man die Substanz mit einer concentrirten Kalilauge zusammenreibt und dann eine grosse Menge Wasser hinzufügt. Säuren schlagen sie aus diesen Auflösungen unverändert wieder nieder. Erhält man aber diese Auflösung längere Zeit im Kochen, so wird sie zersetzt, ihre Farbe wird heller und Säuren fällen dann einen helleren Körper, während Schwefelwasserstoff und Schwefelblausäure frei werden. Ammoniak nimmt nur wenig von der Substanz auf. Beim Erhitzen wird sie zersetzt, es entweicht Schwefel, Schwefelblausäure, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak, und im Rückstande bleibt Mellon, dass in starker Glühhitze unter Entwickelung von Cyan vollständig verschwindet. Die Analyse des Körpers gab die schon von Parnell erhaltenen Resultate, doch schlägt der Verfasser eine andere Formel vor:

	Parnell	Voelckel				
C	20,06	19,85	20,11	8 =	606,80	19,92
N	23,23	23,16	23,46	8 =	708,16	23,22
H	0,92	0,95	1,22	4 =	24,96	0,81
O	3,20			1 =	100,00	3,28
S	52,59	53,12	52,24	8 =	1609,28	52,77
	100,00				4049,20	100,00

Unter dem Mikroskope lässt der Körper hellere und dunklere Theile unterscheiden; es ist daher sogar möglich, dass er nicht einmal einfach sei.

Jedenfalls ist Parnell's Erklärung der Bildung unrichtig, da sie die Bildung der Salzs. nicht erklärt, übrigens Kohlensäure und Ammoniak sich eigentlich gar nicht bilden.

Da der gelbe Körper Wasserstoff enthält, so kann er nur ein Zersetzungsproduct einer wasserstoffhaltigen Substanz, d. h. der Schwefelblausäure sein. Es muss daher bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium, ehe der gelbe Körper entsteht, zuerst Schwefelblausäure gebildet werden. Diese kann aber aus dem Schwefelcyankalium nur vermittelst einer Säure frei werden. Hiermit hängt nun die Bildung von Schwefelsäure, Salzsäure und Cyan zusammen. Es wird nämlich 1 Atom Schwefelcyankalium durch das Chlor unter Mitwirkung des Wassers in Cyan, Schwefelsäure und Salzsäure zerlegt, und zwar entstehen hierbei 2 Atome Schwefelsäure und 6 Atome Salzsäure. Diese gebildeten Säuren zerlegen nun einen andern Theil Schwefelcyankalium und machen Schwefelblausäure frei, und durch Einwirkung von Chlor auf diese entsteht der gelbe Körper *.

Man kann sich leicht überzeugen, dass die Zersetzung auf diese Art vor sich geht, wenn man in eine Auflösung von Schwefelcyankalium Chlorgas leitet, und zwar so, dass nur ein geringer Theil von Schwefelcyankalium zersetzt wird; bei gelindem Erwärmen entweicht dann Blausäure und Schwefelblausäure.

Die Schwefelblausäure kann aber, ausser dieser Zersetzung, noch andere durch die Einwirkung von Chlor erleiden, je nachdem sie concentrirt oder verdünnt ist, und je nachdem die Zerlegung in der Kälte oder Wärme Statt findet.

Leitet man nämlich in eine sehr verdünnte Schwefelblausäure Chlorgas, so bildet sich nichts von dem gelben Körper, sondern Cyan, Schwefelsäure

---

* Der gelbe Körper enthält die Elemente von Schwefelcyan $C_6\ N_6\ S_6$, Schwefelblausäure $C_2\ N_2\ S_2\ H_2$ und Wasser H_2O, woraus sich seine Bildung durch Chlor, bei Gegenwart einer Säure aus dem Schwefelcyankalium leicht erklärt.
J. L.

und Salzsäure. Wendet man dagegen eine concentrirte Säure an, so findet wohl auch dieselbe Zersetzung Statt, zugleich entsteht aber auch der gelbe Körper.

In der Wärme ist die Zersetzung der Schwefelblausäure durch Chlor viel complicirter. Wenn man in eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium, ohne dieselbe abzukühlen, Chlorgas leitet, so steigt die Temperatur nach und nach bis zum Kochen. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein gelber Körper ab, zugleich entweicht Schwefelblausäure unzersetzt, so wie eine grosse Menge Gasblasen, die aus Kohlensäure und Cyan bestehen; letzteres ist aber nur in geringer Menge darin vorhanden. Die von dem gelben Körper abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine grosse Menge Ammoniak, beim Abdampfen derselben entweicht eine bedeutende Menge Salzsäure, während im Rückstande eine Salzmasse bleibt, die nach schwachem Glühen nur aus schwefelsaurem Kali, und zwar zum Theil aus dem sauren Salze besteht. Der bei diesem Versuche erhaltene Körper stimmt in seinen Eigenschaften beinahe ganz mit dem vorigen überein, er unterscheidet sich nur von diesem, dass er eine etwas heliere Farbe besitzt, und dass kochender Alkohol eine sehr geringe Menge davon auflöst. Diese alkoholische Lösung fällt in geringer Menge die Blei- und Silbersalze mit gelber Farbe.

Der Körper besteht aus:

C	18,22		8	=	606,80	18,59
N	21,26	(berechnet.)	8	=	708,16	21,70
H	1,26		6	=	37,44	1,14
O	3,40	(Verlust.)	1	=	100,00	3,08
S	55,86		9	=	1810,44	55,49
	100,00				3262,84	100,00

Er ist kein einfaches Zersetzungsproduct, sondern wahrscheinlich ein Gemenge des vorigen gelben Körpers mit einem Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure. Seine Entstehung, so wie die der anderen Producte, lässt sich leicht erklären. Das Schwefelcyankalium wird zuerst ganz auf dieselbe Weise, wie beim vorigen Versuche, in Schwefelblausäure, Blausäure oder Cyan, schwefelsaures Kali und Chlorkalium zerlegt. Die Schwefelblausäure wird durch das Chlor in den vorigen gelben Körper unter Bildung von Salzsäure zersetzt. Diese letztere zerlegt in der Wärme einen andern Theil Schwefelblausäure in Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff, letzteres wird aber im Entstehungsmoment durch das Chlor in Schwefelsäure und Salzsäure verwandelt. Von dieser Zersetzung der Schwefelblausäure rührt die Bildung von Kohlensäure und Ammoniak, so wie die grosse Menge Schwefelsäure her, die wir bei dieser Zersetzung des Schwefelcyankaliums bemerkten. Durch die grosse Menge der durch diese letztere Zersetzung

der Schwefelblausäure entstandenen Säuren wird aber eine andere Menge Schwefelblausäure in Ueberschwefelblausäure und Blausäure umgewandelt. Die Ueberschwefelblausäure wird ihrerseits durch das Chlor, indem dasselbe ihr einen Theil Wasserstoff entzieht, zersetzt. Dieses Zersetzungsproduct ist nun die Ursache, dass die durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium in der Wärme erhaltene Substanz mehr Schwefel enthält, als die in der Kälte erhaltene.

3) Zersetzung des Schwefelcyankaliums durch Salpetersäure. Erwärmt man eine Auflösung von Schwefelcyankalium mit Salpetersäure, so findet eine sehr heftige Reaction Statt. — Unter Entwickelung einer grossen Menge Kohlensäure und Stickoxydgas scheidet sich ein gelber Körper ab, während die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit Schwefelsäure und Ammoniak enthält.

Im Allgemeinen besitzt dieser gelbe Körper die nämlichen Eigenschaften, wie der vorige, seine Auflösung in Kali hat aber eine viel hellere Farbe.

Er enthält 18,85 C, 1,25 H, 54,11 S.

Aus diesen Zahlen lässt sich keine wahrscheinliche Formel berechnen. Das Verhältniss von Kohlenstoff zu Schwefel in dieser Substanz ist grösser, wie in der Schwefelblausäure. Diese Substanz ist daher auch ein Gemenge von einem Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und einem Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure.

Ein Theil Schwefelblausäure wird durch die freie Salpetersäure in Ueberschwefelblausäure und Blausäure verwandelt, welche beide bei weiterem Erhitzen mit Salpetersäure, unter Entwicklung von Stickoxydgas, wieder zersetzt werden. Ein anderer Theil wird in den gelben Körper verwandelt, indem der Sauerstoff der Salpetersäure einen Theil Wasserstoff der Schwefelblausäure oxydirt und zugleich in die Verbindung eintritt. Ein dritter Theil endlich wird vollständig oxydirt zu Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak. Dass bei diesen Zersetzungen Stickoxydgas gebildet wird, ist klar.

4) Zersetzung wasserfreier Schwefelcyanverbindungen durch trocknes Chlorgas. Liebig hat dabei früher ausser Chlorschwefel und Chlorcyan auch einen gelbrothen Körper erhalten, der dem durch Chlor auf nassem Wege erhaltenen sehr ähnlich war. Seine Bildung hängt wahrscheinlich von einem geringen Salzsäuregehalte des Chlors ab. Später erhielt Liebig bei Behandlung von wasserfreiem Schwefelcyankalium mit trocknem Chlorgas einen gelben, fast schwefelfreien, in Alkali und Salpetersäure löslichen, durch Kochen mit Salpeters. in Cyanilsäure übergehenden Körper. — Voelckel erhielt bei Behandlung von trocknem Schwe-

felcyansilber (gerade wie Liebig aus Schwefelcyanblei) mit trocknem Chlorgas nur Chlorschwefel und Chlorcyan.

Allgemeine Betrachtungen. Die in manchen Beziehungen grosse Analogie der Schwefelcyanverbindungen mit den cyansauren, bestimmt den Verf., das Schwefelcyan als eine Sulfosäure des Cyans, und seine Verbindungen als Schwefelsalze zu betrachten, deren Typus die Schwefelblausäure $C_2\ N_2\ S + H_2S$ ist, deren Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden kann. Es lasse sich dann die Zersetzung der Schwefelcyanverbindungen durch Chlor leicht erklären. Die Zersetzbarkeit der Schwefelcyanverbindungen durch Schwefelwasserstoff sei ganz ähnlich zu erklären, wie die Zersetzung mancher Metallsalze durch Wasser. — Die Ueberschwefelblausäure wäre dann = $C_2\ N_2\ S_2 + H_2S$ d. h. die Schwefelwasserstoffverbindung einer zweiten Sulfosäure des Cyans. Liebig bemerkt hierzu, dass es genug sei, bestimmt zu wissen, beide Säuren seien Wasserstoffverbindungen, deren Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden kann. Wie man im übrigen die Constitution betrachte, sei ganz ohne Einfluss auf die Erklärung der Zersetzungsproducte u. s. w. Weder das Schwefelcyan $Cy_2\ S_2$, noch die Verbindung Cy_2S lässt sich isoliren; und wenn diess auch mit einer von beiden der Fall wäre, so würde diess die Frage doch nicht entscheiden. *(Ann. der Ch. und Ph. XLIII. S.* 73 — 106*)*.

Ueber das Curcumin, von Dr. A. Vogel.

Um das Curcumin von den übrigen Bestandtheilen der Wurzel zu scheiden, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: Das durch wiederholte Behandlung mit kochendem Wasser von allen schleimigen und gummösen Bestandtheilen, so wie auch zum Theil vom Extractivstoffe gereinigte Curcumapulver wurde mit kochendem Alkohol von 80 pCt. ausgezogen, und die tief dunkelbraunrothe Tinctur, nachdem ein Theil des Alkohols davon wieder abdestillirt war, zur Trockne abgedampft. Es blieb eine dunkelbraune klebrige Masse zurück, welche noch ätherisches Oel, Extractivstoff und auch geringe Quantitäten Chlorcalcium enthielt. Durch Aether wurde das Curcumin ausgezogen, wobei der Extractivstoff nebst etwas Chlorcalcium als eine schwarze Masse zurückblieb. Der Aether hinterliess das Curcumin beim Verdampfen als eine braunrothe Masse, welche jedoch noch ätherisches Oel enthielt, das sich durch mehrmaliges Erwärmen und Schmelzen nicht gut entfernen liess; daher wurde das unreine Curcumin noch einmal in Alkohol aufgelöst, und mit einer weingeistigen Bleizuckersolution gefällt. Der gelbrothe Niederschlag war nun eine Verbindung des Curcumins mit Bleioxyd. Das Blei

betrug darin zwischen 43,67 und 56,33 pCt.; es wurde durch Schwefelwasserstoff daraus abgeschieden, und das Curcumin neuerdings in kochendem Aether aufgelöst. Durch langsames Verdampfen dieses Auflösungsmittels erhielt nun VOGEL das Curcumin ganz rein, so dass es keinen Geruch mehr besass, und sich ohne Rückstand verbrennen liess. 1 Pfund (12 Unzen?) Curcumawurzel hatte $^1|_2$ Unze von diesem Farbestoffe gegeben.

Die Haupteigenschaften des Curcumins sind folgende: Es ist harzartig, amorph, leicht schmelzbar, so dass es, nachdem es zu Pulver zerrieben ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Masse zusammenklebt, und unter 40° C. vollkommen schmilzt; indessen lässt es sich doch in der Kälte zu Pulver zerreiben, welches eine schöne Farbe besitzt; aber zu einer Masse zusammengeflossen, sieht es zimmtbraun aus; in dünnen Schichten ist es durchsichtig, und bei durchfallendem Lichte tiefroth. Es scheint keine Krystallisationsfähigkeit zu besitzen, auch lässt es sich nicht sublimiren. Es brennt wie Harz, mit lebhafter russender Flamme. Durch Einfluss des directen Sonnenlichts verliert das Curcumin an Intensität der Farbe, welche bei längerer Einwirkung des Lichtes ins Gelblichweise übergeht.

In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether hingegen leicht löslich. Auch von concentrirten Säuren wird es aufgelöst, aber nicht von verdünnten. Die Salpetersäure wirkt bei erhöhter Temperatur auf ähnliche Art oxydirend und zersetzend darauf ein, wie auf andere Farbestoffe und Harze, es bildet sich eine gelbe, in Wasser lösliche Substanz, und eine in Wasser unauflösliche harzartige Masse, ebenfalls von gelber Farbe.

Mit Alkalien bildet das Curcumin in Wasser sehr leicht lösliche braune Verbindungen, woraus sich der Farbestoff durch Säuren wieder fällen lässt. Zieht man die zerkleinerte Curcumawurzel mit verdünnter Kalilauge aus, so lässt sich durch verdünnte Schwefelsäure das Curcumin als gelber Niederschlag und sehr rein ausfällen.

Dass das Curcumapapier nicht nur von Alkalien und alkalischen Erden, sondern auch von der Borsäure, vom Bleizucker und von verschiedenen anderen Metallsalzen braunroth und orange gefärbt wird, ferner, dass das durch Borsäure geröthete Lakmuspapier durch Alkalien blau gefärbt wird, sind bekannte Thatsachen. Doch glaubt VOGEL, dass man das Curcumapapier auch dazu gebrauchen könne, um ein Bleisalz von einem Uransalze zu unterscheiden, weil letzteres eine dunklere, ja schwarzbraune Farbe erzeugt, welche von verdünnten Säuren nicht so schnell wieder ins Gelbe umgewandelt wird, wie das durch Bleizuckersolution erzeugte hellere Braun.

Nach 4 Analysen enthält das Curcumin 69,501 C, 7,460 H, 23,039 O, was der Formel $C_9\ H_{12}\ O_2$ entspricht. Das harzige gelbe Product der

Oxydation durch Salpetersäure enthält 49,415 C, 5,054 H, 45,521 O. *(B. R. XXVII. S. 274—278).*

Ueber verschiedene Verhältnisse des Schwefels, von Marchand und Scheerer.

Der Dimorphismus des Schwefels ist bekannt, so wie auch die Bedingungen, unter denen der 1. und 1 axige, aus Auflösungen oder durch Sublimation krystallisirte Schwefel in den 2 und 1 axigen — nur beim Erstarren sich bildenden — übergeht. Die nähere Untersuchung der letzten Form ist wegen der ausserordentlichen Unbeständigkeit derselben schwierig. Die braungelben Krystalle trüben sich nämlich bald und werden wieder undurchsichtig und hellgelb. Indessen gelingt es doch unter gewissen Bedingungen, die zweite Form des Schwefels etwas beständiger zu erhalten, wenn man nämlich grössere Quantitäten Schwefel schmilzt, bis auf die Dicke von $1 - 1^1/_2''$ erkalten lässt, dann den noch flüssigen Inhalt ausgiesst, darauf die Kruste ganz langsam und ruhig erkalten lässt und erst nach 24 Stunden möglichst ohne Erschütterung durchsägt.

Die Verf. unternahmen es nun, spec. Gewicht und spec. Wärme beider Schwefelformen zu bestimmen, wobei sie sich sehr vorsichtiger, in der Originalabhandlung nachzulesender Methoden bedienten.

Sie fanden das spec. Gewicht

des aus Schwefelkohlenstoff kryst. Schwefels, im Mittel von 5 Versuchen = 2,049
des natürlichen Schwefels im Mittel von 5 Versuchen = 2,066
des wieder gelb gewordenen geschmolzenen Schwefels, im Mittel von 6 Versuchen = 2,043

Dagegen ergab sich das spec. Gewicht der zweiten Modification = 1,99, doch stieg es während des Gelbwerdens, d. h. des Zurückgehens in die erste Modification fortwährend, bis 2,05. Bei diesem Uebergange bilden sich eine grosse Menge Sprünge, aus denen die Luft nur sehr schwer zu entfernen ist, daher man auch das spec. Gew. des gewöhnlichen auf diese Art gebildeten Schwefels immer zu leicht findet.

Die Verf. überzeugten sich durch einen sinnreich angestellten directen Versuch, dass sich die Condensation bei dem Uebergange der zweiten Modification in die erste, wobei sich viel Wärme entwickelt, auch räumlich darstellen lasse. Sie fanden sie = 1,35 p. c., was mit dem spec. Gewicht recht gut übereinstimmt.

Das spec. Gewicht des weichen Schwefels fand man = 1,959; es

stieg beim Festwerden auf 1,98 und endlich durch Uebergang in die gelbe Modification auf 2,041. Der bis nahe zum Schmelzpunkte erhitzte Schwefel hatte nach hinlänglich lange fortgesetzter Erhitzung sich bereits in die zweite Modification verändert, denn sein spec. Gewicht war nur noch 1,983.

Durch thermometrische Beobachtungen wurde nun ermittelt, dass sich sogleich von Beginn des Uebergangs der ersten Modification in die zweite Wärme zu entwickeln beginnt. Die absolute Menge der dabei entwickelten Wärme wurde nicht ermittelt. Da diese Wärmeentwicklung eine Veränderung der spec. Wärme bedingen musste, so versuchte man nach der Abkühlungsmethode diese Veränderung annähernd zu bestimmen.

Es fand sich das Verhältniss der spec. Wärme des braunen Schwefels zu der spec. Wärme des gelben = 1,021 : 1.

Indem die zweite Modification in die erste übergeht, ist der mechanische Vorgang wahrscheinlich ähnlich wie der von Woehler am essigsauren Kupferoxyde beobachtete, d. h. es zerklüften sich die Krystalle innerlich und verwandeln sich in ein Aggregat der Krystalle der 1 und 1 axigen Form.

Den Erstarrungspunkt des Schwefels fanden die Verf. stets bei 111°,5 C; den Schmelzpunkt aus bekannten Ursachen meist etwas höher. Da indessen nach dem Erstarren des Schwefels die Temp. plötzlich auf 113° steigt und dann erst wieder allmälig sinkt; da Regnault eine Wärmeentwicklung beim Festwerden des braunen Schwefels bemerkt, Woehler endlich in mehreren Fällen von Dimorphismus auch verschiedene Schmelzpunkte beobachtet hat, so stellte später Marchand nach der von Bunsen zuerst angewendeten Methode des Eintauchens der in Haarröhrchen eingeschlossen zu prüfenden Substanzen in erhitzte Flüssigkeiten einige Versuche an. Er fand den Schmelzpunkt des braunen Schwefels bei 112° C, den des gelben 1 u. 1 axigen bei 113°. Andere Methoden können wegen des eigenthümlichen Zäh- u. Dickflüssigwerdens des Schwefels vor dem eigentlichen Schmelzen nicht wohl ganz genaue Resultate geben. *(J. f. pr. Chem. XXIV, S.* 129—156 *u. XXV. S.* 395—398*)*.

Kleinere Mittheilungen.

Ueber die Temperatur, bei welcher in Flüssigkeiten getauchte Körper zischen, hat Marchand einige Versuche angestellt. Diese Temperatur muss allemal über dem Siedepunkte der Flüssigkeit liegen und zwar um so höher, je tiefer die Temperatur der Flüssigkeit selbst unter dem Siedepunkte ist; so zischt Platin von 104° in W. von 100°; dagegen Platin von 127° in W. von 14°. Feines Silber zischt in W. von 14°, wenn es 126° heiss ist, dagegen vierzehnlöthiges Silber erst bei 128°.

Die durch die Verschiedenheit der Substanzen erzeugten Differenzen sind also sehr gering. In absolutem Alkohol von 14° (Siedepunkt 78,6° C.) zischte Platin bei 96°; in Alkohol, dessen Siedepunkt = 90° war, bei 102° C. Aether, bei 36° kochend, zischte mit Platin bei 42°; mischte man ihn so mit Weingeist, dass der Siedepunkt des Gemenges auf 51° stieg, so zischte dieses Gemenge von 13° Wärme schon bei 46°, eine scheinbare Ausnahme, die sich aber dadurch erklärt, dass man es hier mit ungleich flüchtigen Flüssigkeiten zu thun hat. Aether zischt auch, wenn man heisses W. hinein giesst; ist das W. kochend, so bildet sich dabei Lampensäure. *(J. f. pr. Chem. XXV. S. 391—395).*

Citronensaft hält sich nach Jonas unverändert, wenn man ihn bis 80° erhitzt, filtrirt und nach dem Erkalten mit 2—4 Drachm. conc. Essigs per Pfund versetzt. Der Verf. erklärt diess dadurch, dass das Kasein des Saftes in der Essigs. gelöst und dadurch als Ferment unschädlich gemacht werde. *(Arch. der Pharm. XXXI. p. 115—117).*

Intelligenz-Blatt.

Choulant, Ludw., Anleitung z. ärztl. Receptirkunst. Zweite, umgearbeitete Auflage. gr. 8. 1834. 18½ Ngr.

— — Anleitung zu dem Studium der Medicin. gr. 8. 1829. 26½ Ngr.

Davy, Humphry, Denkwürdigkeiten aus seinem Leben, herausgegeben von dessen Bruder *John Davy.* Deutsch bearbeitet von *C. Neubert* und eingeleitet von *Rud. Wagner.* Mit Davy's Portrait und einer Steindrucktafel. 4 Bde. 8. 1840. 5 Thlr. 15 Ngr.

Dulk, Fr. Ph., synoptische Tabelle über die Atomgewichte der einfachen und mehrerer zusammengesetzter Körper. (Aus dessen Commentar zur preuss. Pharmakopöe.) Vierte Auflage. 4. 1839. 22½ Ngr.

Friedländer, L. H., Vorlesungen über die Geschichte der Heilkunde. gr. 8. 1839. 2 Thlr. 15 Ngr.

Herschel, John F. W., Einleitung in das Studium der Naturwissenschaft. Nach dem Englischen von Dr. *A. Weinlig.* 8. 1836. 1 Thlr. 15 Ngr.

Hünefeld, Fr. L., physiologische Chemie des menschlichen Organismus, zur Beförderung der Physiologie und Medizin, und für seine Vorlesungen entworfen. 2 Thle. gr. 8. 1826. 27. 3 Thlr. 15 Ngr.

Magendie, F., Vorschriften zur Bereitung und Anwendung einiger neuen Arzneimittel, als: der Brechnuss, der Morphinsalze, der Blausäure, des Strychnins, des Verartrins, der Chinaalkalien, des Emetins, des Jodins, des Jodinquecksilbers, des Blaustoff-Kaliums, des Crotonöls u. m. a. Aus dem Französischen. Sechste, von neuem verbesserte u. verm. Auflage, besorgt u. mit Anmerkung. u. Zusätzen versehen, von *G. Kunze.* gr. 8. 1831. 18½ Ngr.

Pharmacopoea borussica. — Die Preussische Pharmakopöe, übersetzt und erläutert von *Fr. Ph. Dulk.* Vierte, vermehrte und verbesserte Auflage. 2 Bde. Mit 1 Kpfrtfl. u. Holzschnitten. gr. 8. 1839. 8 Thlr. 22½ Ngr. Schreibpapier: 11 Thlr. 20 Ngr.

Radius, J., auserlesene Heilformeln zum Gebrauche für praktische Aerzte und Wundärzte. Mit Originalbeiträgen der berühmtesten klinischen Lehrer und Berücksichtigung der neuesten Bereicherungen der Arzneimittellehre herausgegeben. Zweite umgearbeitete Auflage. 16. 1840. 1 Thlr. 25 Ngr.

Soubeiran, E., Anleitung zur Verfertigung künstlicher Mineralwässer und ähnlicher Compositionen. Aus dem Franz. übersetzt und durch Zusätze, so wie die Formeln der vorzüglichsten deutschen Mineralwässer vermehrt. Mit 1 Steindrucktafel. 8. 1840. 15 Ngr.

Thenard, L. J., Lehrbuch der theoretischen und praktischen Chemie. Nach der vierten und fünften französischen Ausgabe übersetzt und vervollständigt von *G. Th. Fechner*, 7 Bde. gr. 8. 1825—28. 32 Thlr.

Vogel, Jul., Beiträge zur Kenntniss der Säfte und Excrete des menschlichen Körpers im gesunden und kranken Zustande. 1r Bd. Anleitung zum Gebrauche des Mikroskopes, zur zoo-chemischen Analyse und zur mikroskopisch-chemischen Untersuchung überhaupt. Mit 3 Steindrucktafeln. gr. 8. 1841. 2 Thlr. 20 Ngr.

Weinlig, C. A., Lehrbuch der theoretischen Chemie. Zum Gebrauche bei Vorlesungen und zur Repetition für Studirende. gr. 8. 1840. 4 Thl. 10 Ngr.

Leipzig. ***Leopold Voss.***

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

12. November 1842. №. 49.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber einen merkwürdigen Stoff aus der Wurzel von *Athamanta Oreoselinum*, von Winckler.

Buechner hatte dem Verf. mitgetheilt, dass sich beim Zusammengiessen von *Tinct. sem. Colch.* und *Tinct. rad. Pimpinellae* eine Verbindung abscheide, die mit concentrirter Schwefels. Baldrians. entwickle und mit Salpeters. ähnliche Farbenerscheinungen zeige, wie das Colchicin, daher baldrians. Colchicin sein möge. — Bei Wiederholung dieses Versuchs erhielt der Verf. diese Verbindung nicht, wohl aber, als er dazu statt der eignen die Pimpinelltinctur benachbarter Officinen verwendete. Der Grund davon lag offenbar darin, dass statt der *Rad. Pimpinellae saxifragae*, aus der der Verf. seine Tinctur bereitet hatte, in jenen Officinen eine andere Wurzel verwendet worden war. Er wusste nun, dass von den Kräuterleuten am Rhein die *Rad. Athamantae Oreoselini* häufig statt der Pimpinellwurzel gesammelt und als solche verkauft wird.

Es wurden demnach zunächst die Tincturen von der Wurzel dieser Pflanze und der von *Pimpinella saxifraga* mit 80procentigem Weingeiste dargestellt, und diese im Wasserbade bis zur Entfernung des Weingeistes und Wassers abgedampft. Die Rückstände erschienen zwar in Uebereinstimmung als ölige bräunlichgelbe Verbindungen, der Rückstand der Wurzel von *Pimpinella saxifraga* zeichnete sich aber durch auffallende Schärfe aus, und entwickelte beim Uebergiessen mit Schwefelsäure, selbst nach längerer Zeit, den Geruch der Baldriansäure nicht, während die Verbindung aus der

Wurzel von *Athamanta Oreoselinum* wenig scharf, mehr bitterlich balsamisch schmeckte, und beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure der Geruch nach Baldriansäure fast augenblicklich bemerkbar war, und sich nach einiger Zeit im hohen Grade entwickelte. Durch diese leichte Zersetzbarkeit der Verbindung durch conc. Schwefelsäure ist es möglich, sowohl die frischen als getrockneten Wurzeln von *Pimpinella* und *Athamanta Oreoselinum* durch Bestreichen der Schnittfläche mit concentrirter Schwefelsäure leicht zu unterscheiden, da bei letzterer der auftretende Baldriansäuregeruch unverkennbar ist. Das Räthsel war somit gelöst, und einige Versuche mit der Tinctur der Wurzel von *Athamanta Oreoselinum* reichten hin, mit Bestimmtheit zu erweisen, dass das früher in Anwendung gekommene *Vin. sem. Colchici* keinen andern Antheil an der Ausscheidung der neuen Verbindung hat, als destillirtes Wasser, höchstens durch einen zufälligen, mehr oder weniger bedeutenden Säuregehalt die Ausscheidung derselben befördert.

Man erhält die Verbindung aus *Athamanta Oreoselinum* und zwar als Hydrat am besten auf folgende Weise. Eine beliebige Menge getrocknete und ziemlich fein zerstossene Wurzel* wird mit der dreifachen Gewichtsmenge 80procentigem Weingeiste durch Digestion bei 40—50° R. ausgezogen; der filtrirte Auszug im Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Weingeistes und Wassers erhitzt; der Rückstand nach dem Erkalten mit der 6—8fachen Gewichtsmenge reinem Schwefeläther behandelt, der von dem Nichtgelösten abgegossene ätherische Auszug mit reiner Thierkohle möglichst entfärbt und nach dem Filtriren dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Die Verbindung hinterbleibt hierbei in Gestalt eines dicklichen blassgelben Oeles, das nach und nach in eine krumigkrystallinische Masse übergeht. Um das krystallisirte Hydrat zu gewinnen, wird dieselbe nun in der 3—4fachen Gewichtsmenge 80procentigem Weingeiste gelöst, und diese Auflösung in einer geräumigen Flasche mit wenigstens der 60fachen Gewichtsmenge kalten destillirten Wassers in der Art vermischt, dass man letzteres in einem ununterbrochenen, nicht zu starkem Strahle eingiesst, das Gemisch zuletzt stark durchschüttelt, und an einem möglichst kühlen Orte der Ruhe überlässt. Auf diese Weise wird eine weisse, milchähnliche Flüssigkeit erhalten, aus welcher sich das Hydrat in kürzerer oder längerer Zeit in Gestalt einer käsigen Masse krystallinisch ausscheidet. Meistens erfolgt dieses schon in einigen Tagen, oft aber auch erst in einigen Wochen. Durch Zusatz von einer geringen Menge Essigsäure, eben so durch Zusatz von neutralem schwefelsauren Natron, wird die Ausscheidung zwar befördert, es hält aber alsdann schwer, das Hydrat durchs Auswaschen vollständig zu reinigen. Aus

---

* Die Anwendung von frischer Wurzel ist nach meiner Erfahrung unzweckmässig, da sich die Verbindung daraus schwieriger rein darstellen lässt.

der gesättigten weingeistigen Tinctur, besonders wenn dieselbe mit schwächerem, 40—50procentigem Weingeiste bereitet ist, scheidet sich das Hydrat in beträchtlicher Menge, in ganz farbelosen dem Kaffein sehr ähnlichen Krystallen aus.

Das ausgeschiedene Hydrat wird auf einem Filter gesammelt, und auf Papier ausgebreitet an der Luft, bei 8—16° R. getrocknet. Es stellt trokken eine dem Solanin ähnliche, locker zusammenhängende, matt seidenglänzende weisse Masse dar, welche sich reichlich in Aether und Weingeist, nicht merklich im Wasser löst, und aus der weingeistigen und ätherischen Lösung durch Wasser ausgefällt wird; die weingeistige Auflösung reagirt weder sauer noch basisch. Der Geschmack dieses Hydrates ist eigenthümlich, dem eines ranciden fetten Oeles ähnlich, hintennach schwach kratzend. Ueber der Weingeistflamme erhitzt, schmelzen die Krystalle noch weit unter dem Schmelzpunkte des Wachses unter Wasserverlust zu einer farbelosen, fast durchsichtigen Masse von Terpenthinconsistenz; diese erstarrt beim Erkalten nach und nach, und erscheint alsdann mattglänzend, undurchsichtig, krystallinisch, krystallisirtem Aepfelsäurehydrat ähnlich. Beim stärkeren Erhitzen bräunt sich die Masse, zersetzt sich unter Entwicklung von Dämpfen, die denen ganz ähnlich riechen, welche sich bei der pyrochemischen Zersetzung des Rübsamenöls entwickeln, nach und nach vollständig, entzündet sich bei Annäherung der Flamme, und verbrennt mit hellrother, ziemlich stark russender Flamme, unter Hinterlassung eines nicht sehr beträchtlichen Kohlenrückstandes, welcher sich leicht vollständig verbrennen lässt.

Wird die krystallisirte Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so lösen sich die Krystalle anfangs unter bräunlichgelber Trübung, die Lösung erscheint bald klarer, scheidet aber schon nach einigen Minuten graulichweisse Flocken aus, und riecht sehr stark nach Baldriansäure.

Salpetersäure von 1,25 spec. Gewichte scheint bei gewöhnlicher Temperatur der Verbindung anfangs nur Wasser zu entziehen, da (bei 15 bis 16° R.) die damit übergossenen Krystalle augenblicklich verschwinden, und sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine farblose Oelschicht bildet; später trübt sich jedoch das Gemisch, und riecht alsdann ebenfalls, obgleich schwächer als das mit Schwefelsäure dargestellte, nach Baldriansäure. Beim Kochen des Salpetersäuregemisches entwickelt sich salpetrige Säure, der Geruch nach Baldriansäure tritt dabei stärker hervor, und zugleich scheidet sich eine gelbe, in Wasser unlösliche Verbindung aus, welche den eigenthümlichen Geruch der durch Salpetersäure oxydirten thierischen Fette besitzt.

Phosphorsäure wirkt selbst in sehr concentrirtem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich auf die Verbindung ein; im Wasser-

bade erhitzt, schmelzen die Krystalle, das Gemisch riecht erhitzt wie rancides Oel, ist aber nach dem Erkalten fast völlig geruchlos.

Jod färbt die Krystalle sogleich gelbbraun, bei längerer Einwirkung bildet sich eine dunkelbraunrothe klebrige Verbindung, welche nach Jod und Baldriansäure riecht. Stellt man die Verbindung in einem Uhrglase unter einer Glasglocke neben Jod auf, so nimmt dieselbe die Joddämpfe begierig auf, wird anfangs braungelb, später rothbraun und zuletzt dickflüssig, beinahe schwarz. Die Flüssigkeit erstarrt aber in kurzer Zeit wieder, und riecht alsdann sehr stark nach Baldriansäure, und sehr wenig nach Jod.

Nach diesem Verhalten der Verbindung, namentlich gegen concentrirte Schwefelsäure, schien es nicht unwahrscheinlich, dass dieselbe aus Baldriansäure und einer basischen Verbindung bestehe, mithin ein neutrales baldriansaures Salz sei. Man versuchte es deshalb, die Baldriansäure durch verdünnte Schwefelsäure auszuscheiden. In dieser Absicht wurden 10 Gr. der krystallisirten Verbindung mit der gleichen Gewichtsmenge zuvor mit der fünffachen Gewichtsmenge Wasser verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, und diese fortgesetzt, bis das Destillat 25 Gr. betrug. Das Destillat zeigte sich völlig indifferent gegen Lakmus- und Rhabarberpapier, sowie gegen salpetersaures Silberoxyd; auch liess der Geruch desselben keineswegs einen Baldriansäuregehalt vermuthen; wurde hingegen das Gemisch der Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure, nachdem es einige Stunden bei Abschluss der Luft der Ruhe überlassen war, unter Zusatz von wenig Wasser der Destillation unterworfen, so liess sich ein geringer Baldriansäuregehalt des Destillates sowohl durch den Geruch, als auf chemischem Wege sehr leicht erweisen. Es geht hieraus, so wie aus dem oben angegebenen indifferenten Verhalten der Phosphorsäure hervor, dass die neue Verbindung keineswegs als ein baldriansaures Salz zu betrachten ist, sondern nur das Radical der Baldriansäure in einer bis jetzt noch unbekannten Anordnung der Elemente in sich schliesst; die Richtigkeit dieser Ansicht muss jedoch durch das Resultat der Elementaranalyse Bestätigung erhalten.

Buchner bestätigt in einer Nachschrift das häufige Vorkommen anderer Wurzeln statt der Pimpinellwurzel; und obgleich in Baiern *Athamanta Oreoselinum* nur selten vorkommt, so ist es doch, bei der Billigkeit, mit der die rheinischen Wurzelsammler diese Wurzel liefern mögen, nicht unmöglich, dass sie durch die Frankfurter Materialisten als Pimpinellwurzel in den Handel kommt. Beide Wurzeln sind sich äusserlich und im Querschnitt sehr ähnlich. Der Geschmack der *Rad. Oreoselini* ist aber mehr petersilienartig und der Geruch schwach. Das Bestreichen der Schnittflächen mit conc. Schwefelsäure nach Angabe Winckler's ist ein sehr gutes Unterscheidungsmittel. Die Wurzel der *Angelica Archangelica* entwickelt dabei auch

den Geruch nach Angelicasäure, der von Baldriansäure schwer zu unterscheiden ist. *(B. R XXVII. p.* 169—185*)*.

Ueber das Ononin, von Reinsch.

Bei Darstellung des Ononins in grösserer Quantität wurde ganz das Verfahren, wie bei der quantitativen Untersuchung angewendet; nämlich Extraction mit heissem Alkohol, welcher noch möglichst warm abfiltrirt wird.

Die gesammte dunkelblau schillernde Tinctur von 3 Pfund Wurzeln wurde bis zu einem geringen Rückstande abdestillirt, darauf schied sich eine bedeutende Menge Krystallnadeln ab; man setzte aber das Abdampfen so lange fort, bis die Flüssigkeit die Consistenz eines dicken Syrups hatte; dieser wurde mit Wasser vermischt, wobei sich sogleich ein zähes unlösliches Extract absetzte, und eine trübe, süss schmeckende Flüssigkeit entstand, welche abgegossen wurde. Das abgeschiedene Extract wurde mit Wasser abgespült, und hierauf so lange mit Aether digerirt, bis es in eine hellbraune, gleichmässig vertheilte Masse übergegangen war; die dunkelblaue ätherische Tinctur wurde abgegossen, und die rückständige gelbe Masse noch einmal mit Aether geschüttelt, wodurch der blau schillernde Stoff, das scharfe Harz, Fett etc. entfernt wurden. Die rückständige Masse wurde hierauf mit 60 pCt. Weingeist digerirt, worin sich der grössere Theil auflöste, während sich ein hellbraunes Pulver abschied; dieses auf ein Filter gesammelt und getrocknet, gab bei der Auflösung in kochendem Alkohol und Ueberlassung der Ruhe nur undeutlich krystallisirte schmutzigweisse, warzenförmige Häufchen; bei der Abdampfung der Flüssigkeit schieden sich dicke Krystallhäute ab, wie bei der Eindampfung einer Salzlauge. Trotz dem liessen sich durch wiederholtes Auflösen in heissem Alkohol keine bestimmten Krystalle erhalten; man zerrieb deshalb die ganze Masse zu Pulver, digerirte mit kaltem 75 pCt. Alkohol, wodurch eine dunkelbraune Tinctur entstand, welche nebst etwas Ononin viel von dem bittersüssen Stoffe der Hauhechel enthält, der jenem hartnäckig anhängt, und dessen Krystallisation verhindert. Das rückständige gelbe Pulver wurde nun in kochendem Alkohol gelöst, mit Thierkohle einige Zeit gekocht und abfiltrirt. Die klare strohgelbe Flüssigkeit setzte sogleich feine Krystallnadeln von Ononin ab; nach theilweiser Abdestillation des Alkohols gesteht der Rückstand zu einem Brei von feinen farblosen Nadeln. Diese erscheinen unter dem Mikroskope als vierseitige wasserklare Prismen.

Auf die Zunge gebracht, verrathen sie im Anfange fast gar keinen Geschmack, lösen sich nicht im geringsten auf, nach Verfluss einiger Zeit empfindet man jedoch einen schwach süsslichen Geschmack.

Auf Platindraht in die Lichtflamme gebracht, schmilzt es schnell, und entzündet sich, im Anfange mit heller, später stark russender Flamme verbrennend.

In einem Platinlöffel schmilzt es ziemlich leicht zu einer klaren gelben Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu Krystallnadeln wie Stearinsäure erstarrt, bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich zum Theil unter Verbreitung eines eigenthümlichen, weder nach Zucker, noch Talg oder Harz riechenden Dampfes; es hinterlässt nach dem Verbrennen keine Asche.

Erhitzt man es schnell in einer Glasröhre, so verflüchtigt es sich zum Theil in Gestalt eines weissen Dampfes, welcher sich im oberen Theile der Glasröhre als ein weisses Pulver oder in feinen Krystallnadeln absetzt, ein anderer Theil bleibt als eine braune nicht flüchtige Substanz zurück, welche bei starkem Glühen etwas glänzende Kohle zurücklässt.

Bringt man etwas Ononin in rauchende Schwefelsäure, so nimmt diese sogleich eine gelbliche Farbe an; lässt man die Lösung in einem nicht verschlossenen Gefässe stehen, so färbt sie sich nach wenigen Stunden schön hellroth, die Farbe wird immer dunkler, und geht zuletzt ins dunkelkirschrothe über, Vermischt man diese Lösung mit Wasser, so schlägt sich ein braunrothes Pulver nieder, während sich ein eigenthümlicher aromatischer Geruch entwickelt.

In kalter Salpetersäure löst sich das Ononin ohne Zersetzung auf, bei Erhitzung der Lösung entwickelt sich Stickoxydgas, bei längerem Kochen bildet sich Oxalsäure, eine bittere Substanz, und eine eigenthümliche Säure.

In concentrirter Salzsäure ist es bei gewöhnlicher Temperatur weder löslich, noch wird es davon verändert, die Flüssigkeit bleibt farblos, erhitzt man aber die Mischung zum Kochen, so gerinnt das Ononin zu einem gelben, harzartigen Klumpen, unterhält man hierauf das Kochen längere Zeit, so bildet sich nach und nach ein krystallinisches violettes Pulver, wahrscheinlich erleidet es eine ähnliche Verwandlung, wie durch die Einwirkung der Schwefelsäure.

Von kalter concentrirter Kalilauge wird es nicht im geringsten angegriffen noch aufgelöst; bei Erhitzung derselben löst es sich in geringer Menge auf; sobald man die Lösung erkalten lässt, scheidet es sich wieder vollständig in glänzenden Nadeln ab. Setzt man hierauf das Kochen mehrere Stunden fort, bis die Lauge möglichst concentrirt wird, so nimmt die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe an, und beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch. Im Wasser löst sich diese leicht auf, während sich Krystallnadeln von unzersetztem Ononin ausscheiden; wird die Lösung mit Salzsäure gesättigt, so trübt sie sich, nach einiger Zeit scheidet sich ein schmutzigweisses Pulver ab.

Die weingeistige Lösung des Ononins wird durch Vermengung mit Wasser stark getrübt, und der Stoff fast ganz in Form eines krystallinischen Pulvers gefällt. Eine weingeistige Lösung von essigsaurem Blei fällt die Ononinlösung weiss pulverig. Essigsaures Kupfer und Eisenoxyd reagirten nicht. Jodtinctur bringt im Anfange keine Trübung hervor, nach Verfluss von 24 Stunden hatte sich aber ein reichlicher weisser Präcipitat gebildet, der vielleicht eine Verbindung von Ononin mit Hydrojodsäure war. Galläpfeltinctur erzeugt im Anfange keine, nach Verfluss einiger Stunden aber eine schwache Trübung. *(B. R. XXVIII. S. 18—25).*

Ueber die Säuren, welche sich bei Behandlung von Indigblau und Lycopodium mit Kalihydrat entwickeln, von WINCKLER.

Die Bekanntwerdung der Angabe GERHARDT'S von Bildung der Baldriansäure aus Indigblau veranlasste den Verf. zu einer Arbeit, deren Resultate nicht uninteressant sind,

Bei der Zersetzung des Indigo durch schmelzendes Kalihydrat fiel die grosse Aehnlichkeit auf, welche die dabei auftretenden Erscheinungen mit denen darboten, die der Verf. bei seiner frühern Untersuchung des Lycopodiums, nämlich bei der Zersetzung desselben durch schmelzendes Kalihydrat, beobachtete; daher unterwarf der Verf. neuerdings das Lycopodium derselben Zersetzung wie den Indigo.

Zur Darstellung der flüchtigen Säuren wurden zuerst 30 Gran feingepulverter Indigo in kleinen Portionen in 12 Drachmen schmelzendes Kalihydrat mit der Vorsicht eingetragen, dass die jedesmal eintretende ziemlich heftige Reaction abgewartet würde, und zuletzt mässig stark erhitzt, bis die Masse völlig homogen erschien. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand in kaltem Wasser aufgenommen, die sich hierbei ausscheidende dunkelbraungrüne bröckliche Masse durchs Filter getrennt; das Filtrat mit 4 Drachmen conc. Schwefelsäure, die mit der dreifachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt wurde, versetzt und das Gemisch der Destillation unterworfen, bis das zurückbleibende saure schwefelsaure Kali ruhig floss. Bei der Zersetzung des Indigo durch Kalihydrat war Ammoniak-Entwicklung unverkennbar; und bei der Auflösung des Rückstandes in Wasser entwickelte sich ein höchst widriger, dem der Indigoküpe entsprechender Geruch, und das gewonnene Destillat hatte denselben ebenfalls angenommen. Das stark sauer reagirende Destillat wurde nun mit Kalkhydrat neutralisirt, die filtrirte Lösung im Wasserbade abgedampft und das hierbei zurückbleibende Kalksalz mit der doppelten Gewichtsmenge starker Phosphorsäure zersetzt. Die auf diese Weise

erhaltene Säure war ziemlich concentrirt, und der Geruch derselben hatte allerdings eine täuschende Aehnlichkeit mit Baldriansäure, nur war immer noch ein gewisser unangenehmer Beigeruch nicht zu verkennen.

Zur Darstellung der Säure aus Lycopodium wurde genau dasselbe Verfahren eingeschlagen, und die Erscheinungen dabei waren fast ganz dieselben; nur schied sich beim Uebersättigen des Rückstandes mit Schwefelsäure keine feste Substanz, sondern eine ölähnliche Verbindung von gelbbräunlicher Farbe aus, auch war der Geruch der Auflösung noch weit widriger. Die Säure, deren Geruch allerdings dem der Baldriansäure ebenfalls äusserst ähnlich war, besass wie die aus Indigo dargestellte einen höchst starken und eigenthümlichen Beigeruch. Zur vergleichenden Untersuchung wählte man nun die Barytsalze dieser Säuren und der wahren Baldriansäure, so wie das Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd. Sowohl bei der Bereitung der Barytsalze, als in Beziehung auf das quantitative Verhältniss der angewandten Verbindungen wurde die genaueste Uebereinstimmung eingehalten und eine Täuschung konnte demnach nicht wohl Statt finden.

Das mit Baldriansäure aus der Baldrianwurzel dargestellte Barytsalz schmeckte auffallend süsslich, und besass, besonders in Wasser gelöst, den eigenthümlichen Geruch der baldriansauren Salze, es wurde durch salpetersaures Silberoxyd augenblicklich in dicken weissen Flocken gefällt.

Die Barytsalze der aus Indigo und Lycopodium dargestellten Säuren schmeckten in ihren Auflösungen unverkennbar schrumpfigsalzig und erzeugten mit salpetersaurem Silberoxyd anfangs durchaus keinen Niederschlag, ja keine Trübung, sie zersetzten aber nach kurzer Zeit die Silbersolution, indem sich metallisches Silber ausschied. Wurde die Mischung dieser Barytsalze mit salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, so reducirte sich das Silberoxyd fast augenblicklich, genau wie dieses bei der Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds durch ameisensauren Baryt der Fall ist.

Es geht hieraus mit Bestimmtheit hervor, dass die beiden Säuren keine Baldriansäure sind, aber für identisch gelten müssen, und höchst wahrscheinlich von Ameisensäure nicht verschieden sind. Allerdings bleibt die Erscheinung, dass die Barytsalze derselben mit Schwefelsäure den eigenthümlichen Geruch der Baldriansäure entwickeln, höchst merkwürdig. Diese Erfahrungen bestimmten den Verf., das Verhalten seiner neuen Verbindung aus der Wurzel von *Athamanta Oreoselinum* gegen schmelzendes Kalihydrat zu prüfen. Bei ganz gleichem Verfahren wie bei Indigo und Lycopodium war es überraschend, schon aus einer kleinen Menge der Verbindung eine verhältnissmässig beträchtliche Quantität der reinsten wahren Baldriansäure, deren Barytsalz, wie das mit der Säure aus der Baldrian-

wurzel, süss schmeckte und durch salpetersaures Silberoxyd in dicken weissen Flocken gefällt wurde, zu erhalten. *(B. R. XXVIII. p. 70—77).*

Ueber die Kupferarsenikprobe, von Reinsch.

Des Verf. Verfahren besteht, wie schon bekannt, darin, dass die arsenikhaltigen Flüssigkeiten mit Salzsäure angesäuert und mit metallischem Kupfer gekocht werden, wobei sich letzteres eisengrau metallisch beschlägt. Der Arsenik wird auf diese Weise vollkommen gefällt, so dass in der Flüssigkeit durch den Marsh'schen Apparat keine Spur mehr davon nachgewiesen werden kann *.

Ausser den edlen Metallen, welche sich schon leicht durch ihre eigenthümliche Farbe oder durch Glanz von dem Arsenik unterscheiden, wird nur noch das Wismuth unter gleichen Umständen gefällt, aber stets krystallinisch, wodurch es sich leicht von jenem unterscheiden lässt, und das Antimon, welches in verdünnten Lösungen das Kupfer stets mit einer metallischen violett gefärbten, in concentrirten Lösungen aber mit einer graulichweissen Metallhaut überzieht, wodurch es sich ebenfalls vom Arsenik unterscheiden lässt. Doch lassen sich beide Metalle nach untenstehender Methode noch bestimmter unterscheiden.

Wenn in einer Säure, wie Phosphor-, Schwefel-, Essigsäure etc. Arsenik enthalten ist, und man kocht diese mit metallischem Kupfer, so bleibt es vollkommen blank, auch eine wässrige Lösung von arseniger Säure wirkt nicht auf Kupfer, sobald man aber an dem Kupferbleche, während die Flüssigkeit noch heiss ist, einige Tropfen concentrirter Salzsäure hinablaufen lässt, so überzieht sich letzteres sogleich mit der charakteristischen, eisengrauen Arsenikhaut. Von einer ganz genau bereiteten 1000fachen Lösung von arseniger Säure in gleichen Theilen concentrirter vollkommen reiner Salzsäure und destillirtem Wasser wurde eine 100,000fache Lösung bereitet, und aus dieser nun mit gleichen Theilen Salzsäure und Wasser die verschiedenen Probemischungen bis zu einer Millionenfachen Verdünnung gemacht. Bei 500,000facher Lösung war das Kupferblech nach Verfluss einer Viertelstunde ganz mit Arsenik überzogen, bei der millionenfachen Lösung, in welcher sich also $\frac{1}{1000000}$ Gran Arsenik befand, war nach halbstündigem Stehen, nachdem die Flüssigkeit zuvor zum Kochen erhitzt worden war, das Kupferblech noch deutlich zur grösseren Hälfte mit einem unendlich dün-

---

* Buchner hat sich auch in seinem Laboratorium überzeugt, dass rohe arsenikhaltige Salzsäure, über Kupferpfeilspäne rectificirt, völlig arsenikfrei erhalten wird.

nen Arsenikhäutchen überzogen. Zum Gegenversuche hatte man ein ganz gleiches Blech mit blos verdünnter Salzsäure behandelt, dieses war aber ganz unverändert geblieben; jedoch ist zu bemerken, dass, wenn das Kupfer mehrere Stunden in der Flüssigkeit bleibt, es sich unter Einfluss der atmosphärischen Luft mit einem schwarzen Anfluge, vielleicht einem unlöslichen Kupferchlorür, bedeckt, dieser kann jedoch nie Veranlassung zu Täuschungen geben, da sich der Arsenik, im Falle wirklich eine Flüssigkeit solchen enthält, nach Verlauf einer halben Stunde vollkommen fällt, in welcher Zeit metallisches Kupfer seinen Glanz in der sauren Flüssigkeit behält.

Um zu erfahren, ob sich der Arsenik mittels Kupfer noch entdecken liesse, wenn er in Speisen etc. enthalten ist, vermischte man einige gekochte Kartoffeln mit Milch und Fleischbrühe zu einem Brei, brachte einen halben Gran arsenige Säure dazu, und digerirte diese Masse mit, mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnter reiner Salzsäure, erhitzte die Flüssigkeit zum Kochen, filtrirte ab, und behandelte das Filtrat mit Kupferblechen, diese wurden sogleich mit der Arsenikhaut überzogen, gerade so, als ob der Arsenik in blossem sauren Wasser oder in Mineralsäuren gelöst sei. Bei gerichtlichen Untersuchungen ist es blos nöthig, die Contenta des Magens und der Eingeweide mit schwacher reiner Salzsäure auszuziehen, und hierauf die filtrirte Flüssigkeit mit Kupferbleck zu behandeln; auf gleiche Weise würde sich der Arsenikgehalt in den Knochen nachweisen lassen.

Um sich auch von den übrigen Eigenschaften des Arseniks zu überzeugen, und sich von dessen An- oder Abwesenheit so zu vergewissern, dass für die Täuschung keine Möglichkeit mehr vorhanden ist, wurde folgender Weg am zweckmässigsten gefunden: Man spült das mit Arsenik überzogene Kupferblech mehrmals in demselben Gläschen, worin man es mit der arsenikhaltigen Flüssigkeit gekocht hat, behutsam mit Wasser ab, trocknet es vorsichtig über der Lichtflamme, und bringt es in eine 15 Zoll lange, an einem Ende zu einer feinen Spitze ausgezogenen Röhre, an diese passt man eine kleine gebogene Röhre, die an ihrem Ende mit einem durchbohrten Korke versehen ist, luftdicht ein, welches durch Umwickeln mit Papier und Verstreichen mit Wachs leicht zu bewerkstelligen ist. Hierauf erhitzt man die Stelle, wo das Kupferblech liegt, mit der Weingeistlampe, und entfernt diese nach Kurzem, es sublimirt arsenige Säure in kleinen aber deutlichen, glänzenden Krystallen; blässt man während des Erhitzens einen schwachen Luftstrom durch die Oeffnung der kleinen Röhre, so wird die arsenige Säure in der Form eines weissen Dampfes fortgetrieben, welche sich in dem Ende der grossen Röhre als feiner pulverförmiger Beschlag condensirt. Will man nun die arsenige Säure als solche untersuchen, so braucht man nur die Spitze zuzuschmelzen, und die Röhre abzuschneiden, die arsenige Säure aber

in dem Röhrchen in einigen Tropfen Salzsäure aufzulösen; sie kann nun mit salpetersaurem Silber, Schwefelwasserstoffgas oder auch im MARSH'schen Apparate als solche erkannt werden. Will man hingegen die arsenige Säure nicht für sich gewinnen, sondern den Arsenik sogleich in metallischer Form auf Porcellain bringen, so verfährt man auf die Weise, dass man das kleine Röhrchen in einen Wasserstoffgasentwicklungsappart einpasst, und das Gas an der ausgezogenen Spitze entzündet; man überzeugt sich zuerst von der Reinheit des Gases durch die darübergehaltene Porcellainplatte, und erhitzt hierauf das Kupfer in der Röhre, es bildet sich sogleich Arsenikwasserstoffgas, welches nun die vorgehaltene Platte mit der Arsenikhaut überzieht, es bildet sich immer auch etwas arsenige Säure, die aber durch weiteres Erhitzen ebenfalls in Arsenwasserstoffgas umgewandelt wird. Dabei hat man es ganz in der Willkühr, bald Arsenwasserstoff zu entwickeln, bald dieses wieder durch Wegnahme der Weingeistflamme zu unterbrechen, indem das Gas nach der Abkühlung des Glases arsenikfrei erscheint, durch wiederholte Erhitzung aber wieder Arsenik aufnimmt.

Hat man es mit Antimon zu thun, so erhält man ähnliche Resultate, jedoch ist der Beschlag von diesem Metalle nicht so deutlich krystallinisch und schwerer flüchtig als von Arsen, gewöhnlich bildet sich auch beim Darüberstreichen des Wasserstoffgases ein metallischer Antimonbeschlag in der Röhre, welchen man bei Arsenproben niemals wahrnehmen konnte. Dass sich die antimonige Säure ähnlich wie die arsenige Säure in der Röhre selbst leicht als solche nachweisen lasse, ist wohl kaum zu bemerken nöthig. *(B. R. XXVII. S. 313—321).*

Ueber das Verhalten des Cholesterins zu Chlor, von REINSCH.

Lässt man über fein zerriebenes Cholesterin in einer Glasröhre Chlorgas streichen, so entwickelt sich bald etwas salzsaures Gas, woraus sich ergiebt, dass das Cholesterin angegriffen wird, jedoch ist dieses so unbedeutend, dass man keine Veränderung an demselben wahrnimmt. Erwärmt man hierauf die Röhre bis zum Schmelzen des Cholesterins, so wird das Chlorgas unter starkem Aufschäumen absorbirt, während sich viel salzsaures Gas entwickelt. Das Cholesterin nimmt dabei eine braungelbe Farbe an; setzt man das Durchleiten des Gases fort, so wird das Cholesterin immer zäher, dabei sublimirt nichts. Die gelbe Masse in der Röhre wäscht man mit Wasser und hierauf mit Weingeist, in beiden ist sie fast unlöslich, selbst kochender Alkohol färbt sich kaum; auflösender wirkt hingegen absoluter Alkohol. In Aether löst sich die Masse sogleich mit klarer, dunkel-

gelber Farbe auf; bei der freiwilligen Verdunstung des Aethers scheidet sie sich in nicht krystallinischen Flocken aus; in diesem Zustande ist sie sehr zähe und klebt zwischen den Fingern wie Vogelleim. Bringt man die aus der Aetherlösung ausgeschiedene Masse in Wasser, und lässt sie einige Tage darin liegen, so nimmt sie eine hellere Farbe an, wird spröde, und zeigt krystallinisches Gefüge, in diesem Zustande ist sie geruch- und geschmacklos. Auf Platindraht über der Lichtflamme erhitzt, bläht sie sich auf, entwickelt einen angenehmen aromatischen Geruch, und verbrennt im Anfange unter starkem Funkensprühen, zuletzt ruhig mit sehr stark russender Flamme. In Ammoniakflüssigkeit bedeckt sie sich mit Bläschen; bei Erwärmung bläht sie sich zu einer voluminösen, schwammigen Masse auf, ohne sich jedoch zu lösen; fast eben so verhielt sie sich gegen Aetzkalilauge, letztere schien auch nach anhaltendem Kochen keine Spur davon aufzulösen.

Man erhält diese Substanz auch, wenn man in eine gesättigte, heisse, alkoholische Lösung von Cholesterin Chlorgas streichen lässt, es senken sich bald hellgelbe, dicke Oeltropfen zu Boden, welche sich immer vermehren; sobald das Chlorgas unverändert durch die Flüssigkeit streicht, unterbricht man die Gasentwicklung. Wird hierauf die Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so geht nebst vielem salzsauren Gas, Chloral, Essigäther etc. über, und ein gelbes Oel nebst Salzsäure bleibt in der Retorte zurück; dieses Oel verhält sich eben so, wie die auf dem trockenen Wege gewonnene Substanz. Spätere Versuche werden erst entscheiden lassen, ob dabei eine ähnliche Chlorverbindung, wie sie der Verf. durch Einwirkung des Chlors auf Mandelöl erhalten hat, oder ob blos eine Veränderung des Cholesterins durch Einwirkung des Chlors entsteht.

Reibt man gleiche Theile Cholesterin und Aetzkalk zusammen, und erhitzt das Gemische in einer Glasröhre, so wird die Masse bald gelb, es verflüchtigt sich ein gelbes Oel „*Cholesteron*," welches sich in dem oberen Theile der Röhre verdichtet, nach dem Erkalten zähe wird, nicht krystallisirt und bei auffallendem Lichte grün schillert. *(B. R. XXVII. pag.* 329 *bis* 331*)*.

Einige Versuche mit *Ruta graveolens*, von Kuemmell.

Der Verf. stellte seine Versuche mit der blühenden Pflanze an. Das Verfahren war das gewöhnliche. Mehrmaliges Zerstossen mit kaltem destill., und zuletzt warmem Wasser von 30° R. und jedesmaliges Auspressen, Ausziehen des Pressrückstandes mit Weingeist von 60 Proc., Salzsäure und Kalilauge nach einander; so wie Aufkochen des erhaltenen wässrigen Saftes, Abscheiden des Satzmehls und gleichfallsiges Digeriren desselben mit Wein-

geist. Die zerstossenen Blüthen wurden mit Aether digerirt, der ätherisches Oel, Harz und Wachs anszog. Eine kleine Portion Kraut wurde endlich der Destillation mit Wasser unterworfen, wodurch ein Wasser erhalten wurde, auf dem wenige Tropfen ätherisches Oel sich zeigten, und das weiter keine bemerkenswerthe Reaction wahrnehmen liess.

Die von dem Satzmehl getrennte Flüssigkeit reagirte schwach sauer, und gab mit neutralem und basisch-essigsaurem Bleioxyd einen gelbweissen Niederschlag; Eisenchlorid: schmutzig-dunkelgrüne Färbung ohne Trübung; kohlens. Kali: flockigen weissen Niederschlag; oxalsaurem Ammoniak und Oxalsäure: weissen Präcipitat; Leimlösung: nichts.

Die geistigen Auszüge reagirten nicht auf Lackmus, gaben aber doch mit Bleiacetat gelblichen Niederschlag, und mit Eisenchlorid dunkle grüne Färbung, und enthielten hauptsächlich harziges Chlorophyll aufgelöst. Die Salzsäure schien nur etwas Eiweis und Amylum aufgenommen zu haben.

Die verdünnte Kalilösung schied mit Säuren einen gallertartigen Absatz aus, vielleicht pectische Säure. Hierauf wurde $^1/_2$ Unze pulverisirtes trocknes Kraut, ohne Stengel, eingeäschert, und $21^1/_8$ Gran einer grauweissen Asche erhalten, die an Wasser durch Kochen gegen 7 Gran abgab. Das Filtrat zeigte durch Reagentien kohlensaures, salzsaures und schwefelsaures Kali. Der in Wasser unlösliche Rückstand der Asche löste sich in Salzsäure bis auf Spuren eines kohligen Antheils völlig auf, und erwies sich als kohlensaurer Kalk mit etwas Thonerde.

Die aus dem ausgepressten Safte durch Aufkochen und Filtriren von dem Satzmehl befreite Flüssigkeit wurde mit Bleizuckerlösung gefällt, der schmutzig-gelbweise Niederschlag gesammelt und das Filtrat noch mit Bleiessig gänzlich gefällt, der mehr lebhaft gelbe Niederschlag gleichfalls auf dem Filtrum gesammelt, beide ausgewaschen und getrocknet. Aus den feinzerriebenen, in Wasser zertheilten Präcipitaten wurde das Blei durch Schwefelwasserstoffgas gänzlich als Schwefelblei abgeschieden, und hiernach weingelbe Filtrate erhalten. Das Filtrat von dem neutralen Bleipräcipitate reagirte sauer, und mit Bleizucker und Eisenchlorid, wie oben, gab aber mit kohlens. Kali, oxalsaurem Ammoniak und Oxalsäure keinen Niederschlag mehr, und durch sorgfältiges Verdampfen schwierig einen gefärbten krystallinischen Absatz, der sehr sauer schmeckte und reagirte. Das Filtrat von dem mit Schwefelwasserstoff zerlegten Niederschlage des Bleiessigs war noch kalkhaltig, und enthielt weniger Säure, aber gummiartige Materie. Bleiessig ist darum zum Fällen unzweckmässig.

Aus dem Gesagten scheint also zu resultiren, dass die officinelle *Ruta* eine nicht flüchtige Säure an Kalk gebunden enthält, die durch die grüne Färbung mit Eisenchlorid eigenthümlich zu sein scheint, und die beim Er-

hitzen einen Geruch nach Raute ausstösst, und zu einer lockern Kohle, aber schwer gänzlich verbrennt.

Zur Gewinnung der Säure scheint folgendes Verfahren das zweckmässigste. Das frische Kraut wird mit Wasser mehrmals bis zur Erschöpfung angestossen und ausgepresst, durch Aufkochen wird das Satzmehl vom Safte geschieden, dieser möglichst entfärbt, und mit Bleizuckerlösung gefällt. Der gewaschene getrocknete Niederschlag wird zerrieben, in Wasser vertheilt, und durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelsäure das Blei gefällt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht. (*Arch. der Pharm. XXXI. S.* 166 *bis* 169).

Kleinere Mittheilungen.

Bildung der Hippursäure im Körper. Durch URE's bekannte Angaben veranlasst stellte KELLER einige directe Versuche an; er nahm täglich dreimal 2 Grm. Benzoësäure, und untersuchte seinen Urin; durch Behandlung mit Salzsäure setzte er stets Hippursäure ab, die sich leicht reinigen liess und deren Identität auch analytisch bestätigt wurde. Der Urin enthielt aber auch Harnsäure, der URE'schen Ansicht entgegen. — ERDMANN prüfte, ob sich auch beim Gebrauche von Zimmtsäure Hippursäure im Urin zeigen werde, und dies fand in der That bei Versuchen an 6 Personen durchgängig Statt. Auch hier schied sich die Hippursäure durch Salzsäure ab und man überzeugte sich analytisch von ihrer Identität. Das beste Unterscheidungsmittel der Benzoësäure und Zimmtsäure ist, dass letztere, mit conc. Salpeters., oder besser mit einer Auflösung freier Chroms. behandelt, Bittermandelöl entwickelt, erstere nicht; dieses Zeichen bestätigte, dass man wirklich Zimmtsäure angewendet hatte. Wenn man Hippurs. der trocknen Destillation unterwirft, so soll sich auch benzoës. Ammoniak bilden. E. erhielt allerdings neben Bittermandelöl, Blausäure und Ammoniak auch ein saures Ammoniaksalz, dessen abgeschiedene Säure der Benzoës. sehr ähnlich ist und durch Chroms. kein Bittermandelöl entwickelt. — Kocht man Hippursäure mit Chromsäure, so bilden sich der Benzoësäure ähnliche Kryställchen, schwacher Blausäuregeruch wird entwickelt, aber kein entschiedener Bittermandelölgeruch. (*KELLER in Ann. der Ch. und Pharm. XLIII. S.* 108—111; *ERDMANN in J. f. pr. Chem. XXVII. S.* 491—498).

Darstellung der Aether mit organischen Säuren, nach GAULTIER DE CLAUBRY. Wenn man organische Säuren bis zu dem Punkte erhitzt, wo sie sich zu zersetzen beginnen und dann Alkohol tropfenweise darauf fallen lässt, so bildet sich in mehreren Fällen die Aetherverbindung und destillirt mit überschüssigem Alkohol über. Oxals., Benzoës., Bernsteins., Citronens. geben reichliche Ausbeute. Mit Aepfels., Kinogerbs. und Pyroweins. wurden die Vers. in zu kleinem Maassstabe angestellt, um bestimmte Resultate zu geben. Mit den Fettsäuren gelang noch nicht die gehörige Regulirung der Operation. — Holzgeist gab keine so reinen Resultate als Alkohol. (*Comptes rendus* 1842. *pr. Sem. No.* 19).

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

16. November 1842. №. 50.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Jacob F. W. Johnston, über die Constitution der Harze.

Die grösste Schwierigkeit bei Untersuchungen von Harzen liegt darin, zu bestimmen, ob das zu analysirende Harz in seinem normalen Zustande erhalten worden ist, und der Verfasser hat in jedem Falle diesen Punkt durch wiederholte Analysen der unter verschiedenen Umständen bereiteten Harze zu bestimmen gesucht. Er gelangt auf diese Weise zu dem Schlusse, dass das aus rohem Scammonium durch Alkohol ausgezogene und bis zu 260° F. erhitzte Scammoniumharz sich durch C_{40} H_{66} O_{20} darstellen lässt, so dass es die grösste Menge von Sauerstoff unter allen bisher analysirten Harzen enthält. Das Jalappenharz, welches durch Abdampfen des weingeistigen Auszuges und nachheriges Kochen in Wasser erhalten wird, lässt sich durch C_{40} H_{68} O_{18} darstellen und wird hinsichtlich seines Sauerstoffgehaltes blos von dem Scammoniumharze übertroffen. Es ist interessant, zu bemerken, dass diese beiden Harze in ihren Wirkungen auf die thierische Oekonomie in so naher Verwandtschaft mit einander stehen, wie es hinsichtlich ihrer chemischen Constitution der Fall ist.

Das Ladanumharz, durch Alkohol aus dem rohen Ladanum ausgezogen und abgedampft, gab die Formel C_{40} H_{66} O_{8}. Wurde aber dieses Extract in der Luft und dem Wasser erweicht, so nahm letzteres eine bittere Substanz von brauner Farbe auf. Nach dem Kochen in Wasser lässt sich das reine Harz durch C_{40} H_{66} O_{7} darstellen.

Das Berengelaharz, welches analysirt wurde, ehe der Verf. die Bedingungen kannte, die nothwendig zu beachten sind, um ein Harz in seinem normalen Zustande zu erhalten, lässt sich durch die Formel C_{40} H_{60} O_7 ausdrücken, und das Harz von Retinasphalt, welches auch früher vom Verf. analysirt wurde, durch C_{40} H_{54} O_6.

Das Ammoniakharz, welches aus dem rohen Gummiharze ausgezogen wurde, lässt sich durch C_{40} H_{50} O_9 darstellen, das Harz von Opopanax durch C_{40} H_{50} O_{14} und das von *Asa foetida* durch C_{40} H_{52} O_{10}.

Ein auffallendes Verhältniss zeigt sich zwischen den Formeln für die Harze von Ammoniak und *Asa foetida*, indem das erstere C_{40} H_{50} O_9, das letztere C_{40} H_{52} O_{10} ist, als wäre das letztere blos ein Hydrat von dem erstern. Der Verf. betrachtet dieses Verhältniss und zieht den Schluss, dass es blos dem Anscheine nach besteht und dass wahrscheinlich in keinem von den beiden Harzen Wasserstoff in Verbindung mit Sauerstoff als Wasser vorkommt.

Dieses leitet den Verf. auf die Untersuchung über die Wirkung einer nur wenig erhöhten Temperatur auf die Harze im Allgemeinen, und er schliesst, dass in allen Fällen, wo ein Harz in seinem normalen Zustande einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, es anfängt, eine theilweise Zersetzung zu erleiden, begleitet von einer Wasserzerlegung und immer von einer grössern oder geringern Menge einer flüchtigen, gewöhnlich öligen Verbindung, welche bald weniger, bald mehr Sauerstoff enthält, als das der Hitze unterworfene Harz. Bei einigen Harzen, besonders solchen, die einen angenehmen Geruch besitzen und sich durch die zweite von des Verf. allgemeinen Formeln C_{40} H_{48} $\pm$ xO ausdrücken lassen, ist Benzoësäure eins der Producte der Zersetzung bei einer mässigen Temperatur. So giebt das Harz von Drachenblut blos eine Spur von Benzoësäure nebst Wasser und einer rothen flüchtigen Verbindung, während das Benzoëharz viel Benzoësäure giebt. Einige Harze geben flüchtige Substanzen aus und nehmen an Gewicht ab, lange zuvor, ehe sie den Schmelzpunkt erreichen, wie es der Fall mit dem Benzoëharze ist, dessen Schmelzpunkt hoch ist. Hinsichtlich der speciellen Wirkung solcher Temperaturen auf Bewirkung einer Veränderung in der Atomconstitution der Harze findet der Verf., dass jedes Harz eine Veränderung erleidet, die ihm wahrscheinlich eigenthümlich ist, und mit gleicher Wahrscheinlichkeit von der Natur des darin enthaltenen organischen Radicals abhängt. So wird die Formel für das Harz von Retinasphalt (= C_{40} H_{54} O_6) bei längerem Erhitzen am Schmelzpuncte zu C_{40} H_{54} O_5. Ammoniakharz (= C_{40} H_{50} O_9) kommt durch Erhitzen bei 270° F. der Formel C_{40} H_{48} O_8 nahe, indem jedoch ein geringer

Ueberschuss von Sauerstoff Statt findet und Wasser nicht die einzige flüchtige Verbindung ist, welche abdestillirt.

Wenn das Opopanaxharz auf diese Weise erhitzt wird, so bleibt der Wasserstoff, wie bei dem des Retinasphalts, ziemlich constant = $C_{40} H_{50} O_{14}$, was der Formel $C_{40} H_{50} O_{12}$ nahe kommt. Dasselbe ist der Fall mit dem Harze von *Asa foetida* (= $C_{40} H_{52} O_{10}$), welches bei längerem Erhitzen bei etwa 250° F. zu $C_{40} H_{52} O_9$ wird. Werden noch mehrere dieser Beobachtungen gemacht, so wird diess wahrscheinlich wesentich dazu dienen, auf eine rationelle Formel zu leiten, welche die Molecülärconstitution der Harze ausdrückt.

In Bezug auf die allgemeinen Fragen, zu deren Lösung der Verfasser diese Untersuchung übernahm, macht er folgende Schlüsse:

1) dass die Harze nicht als verschiedene Verbindungen eines und desselben Radicals zu betrachten sind, sondern vielmehr als analoge Gruppen von Verbindungen analoger Radicale;

2) dass, so weit sich unsere gegenwärtige Kenntniss erstreckt, alle wirklichen Harze sich durch irrationale Formeln darstellen lassen, in denen C_{40} eine constante Grösse ist;

3) dass die in dieser Abhandlung enthaltenen Analysen eine geringe Modification in den zuvor angegebenen allgemeinen Formeln nothwendig machen. Die Formel für die Gruppe, von welcher das Colophonium der Typus ist, heisst $C_{40} H_{64} \pm xO$, und die für die Gruppe, von welcher *Gummi guttae* oder Drachenblut der Typus ist, $C_{40} H_{48} \pm xO$.

In einer fünften Forsetzung seiner Arbeit theilt der Verf. seine Untersuchungen über die Harze mit, welche er stinkende nennt, und leitet aus wiederholten Analysen für das Sagapenumharz die Formel $C_{40} H_{58} O_9$ u. für das Galbanumharz $C_{40} H_{54} O_7$ ab. Er vergleicht darauf die Formeln für die vier Harze:

Opopanax = $C_{40} H_{50} O_{14}$, *Asa foetida* = $C_{40} H_{52} O_{10}$,
Galbanum = $C_{40} H_{54} O_7$, Sagapenum = $C_{40} H_{58} O_9$,

und betrachtet es als wahrscheinlich, dass, obwohl keine auffallende Analogie unter den irrationellen Formeln für diese Harze bemerkbar ist, durch die ihre Analogie hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften erklärt werden kann, sie eine analoge rationelle Constitution besitzen können, welche durch künftige Untersuchungen aufgefunden werden kann.

Euphorbium besteht aus zwei Harzen, von denen das löslichere *A* die Formel $C_{40} H_{62} O_6$ gab. Elemi besteht auch aus zwei Harzen, von denen das löslichere *A* sich durch $C_{40} H_{64} O_4$ und das weniger lösliche *B* durch $C_{40} H_{64} O_1$ darstellen lässt, wie Hess und Rose bereits gezeigt haben. Das käufliche Bdellium enthält viel Gummi und ein Harz $C_{40} H_{62} O_5$.

Das Benzoëharz zeigte bei der Untersuchung eigenthümliche Schwierigkeiten wegen der Leichtigkeit, mit der es Zersetzung erleidet, selbst bei Temperaturen, die unter der sind, wobei es schmilzt. Mit Rücksicht auf dieses Harz giebt der Verf. Folgendes als das Resultat seiner zahlreichen Analysen:

1) dass das farblose Benzoëharz annäherungsweise durch $C_{40} H_{44} O_9$ sich darstellen lässt;

2) dass es durch Wärme und verdünnte kohlensaure Alkalien in Wasser, Benzoësäure, ein nicht sehr flüchtiges Oel und ein Harz $C_{40} H_{46} O_9$ oder $C_{40} H_{48} O_9$ zersetzt wird;

3) dass es beim Kochen mit gebranntem Kalk oder concentrirten kohlensauren Alkalien zwei Harze giebt, eins in grosser Menge = $C_{40}H_{48}O_8$, und ein anderes in geringer Menge = $C_{40} H_{60} O_7$;

4) dass durch Aetzkali das rohe Harz in zwei Harze zerlegt wird, die sich respective durch $C_{40} H_{44} O_9$ und $C_{40} H_{60} O_7$ darstellen lassen, von denen das erstere gefällt wird, und das letztere in Auflösung bleibt, wenn eine gesättigte wässrige Auflösung von Aetzkali zu einer weingeistigen Auflösung des rohen Harzes zugesetzt wird;

5) dass durch Bleioxyd zwei Harze abgeschieden werden, für welche die Analyse respective die Formeln $C_{40} H_{44} O_9$ und $C_{40} H_{52} O_{10}$ gab.

Der Verf. sagt zuletzt noch, dass solche Umwandlungen keinesweges auf dieses Harz allein beschränkt sind, obgleich die genauere Kenntniss ihrer Natur, die er durch das unvollkommene Studium des Benzoëharzes erhielt, viele von ihm beobachtete Anomalien hinsichtlich des Verhaltens der Harze zu den Alkalien und den Metalloxyden erklärt hat. Er betrachtet die Gruppe, von der Drachenblut der Typus ist und die er durch die Formel $C_{40} H_{48} \pm$ xO darstellt, für die Modification (oder Zersetzung) durch die Einwirkung der Basen für besonders empfänglich, und er führt unter anderen Resultaten, die er in einer künftigen Abhandlung darzulegen gedenkt, an, dass Drachenblut, von dem die Varietät in Stücken = $C_{40} H_{42} O_8$ und die Tropfenvarietät (beim Erhitzen bis zu 300° F.) = $C_{40} H_{40} O_8$ ist, durch die Einwirkung von gebranntem Kalk und Bleioxyd unter anderen Producten zwei Harze giebt, welche sich annähernd durch $C_{40} H_{40} O_{10}$ und $C_{40} H_{40} O_{12}$ darstellen lassen, dass Guajacharz = $C_{40} H_{46} O_{10}$ mit Bleioxyd ein Harz = $C_{40} H_{42} O_{11}$, Jalappeharz = $C_{40} H_{68} O_{18}$ durch die Einwirkung desselben Oxyds ein Harz = $C_{40} H_{68} O_{20}$, und das von *Asa foetida* = $C_{40} H_{52} O_{10}$ ein neues Harz = $C_{40} H_{46} O_{13}$ giebt. Diese Umwandlungen leiten auf die zweite grosse Abtheilung der Untersuchung über die Natur und Constitution der Harze. *(Journ. für prakt.*

Chem. XXVI. S. 145 — 150, *nach dem Lond. and Edinb. phil. Mag.* 1840 *Aug. und Nov.).*

Ueber die Cyanverbindungen des Goldes, von Himly.

Figuier bemerkte vor einigen Jahren, dass Cyankalium aus einer möglichst neutralen Goldlösung Cyangold fälle (?), welches sich im Uebermaasse des Fällungsmittels wieder auflöse. Rammelsberg analysirte später das Kaliumgoldcyanid, so wie das durch Quecksilberchlorid aus demselben abgeschiedene Cyangold. Er fand darin 76,19 Gold, was weder mit einem Cyanür, noch mit einem Cyanid übereinstimmt. Der Verf. hat sowohl das Cyanür als das Cyanid und die Doppelverbindungen beider mit Kalium und Ammonium dargestellt.

Das Gold hat eine sehr lebhafte Verwandtschaft zum Cyan. Mischt man Auflösungen von Goldchlorid und Cyankalium, so bildet sich sogleich Kaliumgoldcyanid; behandelt man dagegen Goldoxydhydrat oder Knallgold mit Cyankaliumlösung, so entsteht Kaliumgoldcyanür unter Wärmeentwicklung.

Das Goldcyanür erhält man aus dem Kaliumgoldcyanür. Wenn man die Auflösung des letztern Salzes mit Salzsäure erwärmt, so scheidet sich ein gelbes Pulver aus; verdampft man alles zur Trockne, so entweicht Blausäure und man erhält einen Rückstand aus Chlorkalium und Goldcyanür, der bei Behandlung mit Wasser — unter Vermeidung directen Sonnenlichts — das reine Goldcyanür hinterlässt.

Dasselbe ist ein aus dünnem farbenspielenden Blättchen (6seitigen Täfelchen) bestehendes canariengelbes krystallinisches Pulver, ohne Geschmack, unlöslich und unveränderlich in Wasser, Alkohol und Aether und den stärksten Säuren. Kalilauge entzieht ihm erst in der Siedehitze unter Reduction von Gold einen Theil des Cyans, und es bildet sich Kaliumgoldcyanür. Schwefelwasserstoff wirkt nicht ein, Schwefelwasserstoffammoniak bewirkt eine Auflösung, aus welcher Säuren Schwefelgold fällen. Das Goldcyanür ist wasserfrei; einmal getrocknet verändert es sich im Lichte nicht mehr; bei schwacher Glühhitze zerfällt es in Cyangas und Gold, und hinterlässt dabei 87,463—88,037 Gold. Die Formel Au_2 Cy_2 fordert 88,284.

Kaliumgoldcyanür erhält man am besten, wenn man 7 Th. Gold in Königswasser auflöst, durch Ammoniaküberschuss niederschlägt, das Knallgold gut auswäscht und dann in eine heisse Auflösung von 6 Th. Cyankalium in Wasser einträgt. Die Flüssigkeit entfärbt sich unter Ammoniakentwicklung. Bei einiger Concentration krystallisirt dann das Doppelsalz schon beim Erkalten in schönen Prismen. Durch weitere Krystallisation der Mut-

terlauge erhält man nur schlechte Producte, es ist daher besser, die Lauge durch Behandlung mit Salzsäure auf Goldcyanür zu benutzen (s. oben), aus denen man dann, wenn man will, durch directe Auflösung in Cyankalium noch mehr Doppelsalz erhalten kann. — Das Doppelsalz hat die Krystallform des Schwefels, es ist farblos, luftbeständig, bei 100° unveränderlich, von salzigsüsslichem, hinterher etwas metallischem Geschmacke; löst sich in 7 Th. kalten, weit weniger heissen Wassers, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether. Versetzt man die wässrige Lösung mit Quecksilberchlorid, so fällt ohne alle Gasentwicklung ein blassgelber N., der durch Kochen reichlicher und dunkler wird; er ist Goldcyanür; die Lösung enthält Quecksilbercyanid und Chlorkalium. Salpeters. Silber fällt aus der Lösung des Doppelsalzes einen weissen käsigen Niederschlag, der ein Silbergoldcyanür zu sein scheint; er ist in Ammoniak nur z. Th. unter Hinterlassung eines weissen, im Lichte schnell schwarz werdenden Rückstandes löslich. — Das Kaliumgoldcyanür gab in zwei Analysen 77,863 Goldcyanür u. 68,46 Gold, ferner 31,243 Kali = 23,476 Cyankalium. Die Formel $Au_2\ Cy_2 + Ka\,Cy_2$ fordert 77,454 Goldcyanür (= 68,4 Gold) und 22,546 Cyankalium.

Ammoniumgoldcyanür. Vermischt man gesättigte Lösungen von Kaliumgoldcyanür und schwefels. Ammoniak und setzt dann absoluten Alkohol zu, so fällt schwefels. Kali und schwefels. Ammoniak nieder; die filtrirte Lösung hinterlässt beim Verdunsten Ammoniumgoldcyanür als krystallinische Salzkruste. Das Salz ist farblos, von starkem Metallgeschmack, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich; es enthält kein Wasser und zersetzt sich bei 200—250° in Cyanammonium und Goldcyanür. Eine Analyse gab 73,64 p. c. Gold; die Formel $Au_2\ Cy_2 + N_2\ H_8\ Cy_2$ fordert 73,708.

Goldcyanid wird ebenfalls durch Zersetzung des Kaliumgoldcyanids erhalten, und zwar am besten, wenn man die Lösung dieses Doppelsalzes durch salpeters. Silber fällt, das gefällte Silbergoldcyanid auswäscht, mit Wasser anrührt, Salzsäure in zur Zersetzung nicht völlig hinreichender Menge zusetzt und umrührt. Erhitzung würde leicht zu Reduction des Goldcyanids in Cyanür Veranlassung geben, was sich durch gelbe Färbung zu erkennen giebt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird neben Schwefels. und Aetzkalk im Vacuo verdunstet; es bleibt eine weisse, krystallinische, Salzmasse, die sich von den geringen Cyanürmengen, die beigemischt sind, durch Auflösen in wenig W. oder Alkohol, Filtriren und Verdunsten im Vacuo reinigen lässt. Man erhält dann des Goldcyanid in grossen, farblosen Blättern und Tafeln. — Man kann es auch durch Zersetzung des Kaliumgoldcyanids mittels Kieselfluorwasserstoff, langsames Verdunsten und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol darstellen.

Es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; verdunstet man die Lösung in der Wärme, so wird etwas Goldcyanür gebildet und die Masse färbt sich gelb. Es enthält Krystallwasser; in der Hitze giebt es daher zuerst Blausäure, dann Cyangas, und hinterlässt ein an der Luft leicht zu Gold verbrennendes Kohlengold. Bei 50° schmilzt es schon im Krystallwasser. Oxalsäure bewirkt keine Reduction, Eisenvitriol besonders im Kochen einen gelblichen Niederschlag. Quecksilberchlorid bewirkt keine Veränderung, dagegen salpeters. Quecksilberoxydul in der Siedehitze Abscheidung von Goldcyanür und Bildung von Quecksilbercyanid; ähnliches geschieht beim Kochen mit Quecksilberoxyd. — Nach einer Analyse enthielt das Goldcyanid 59,885 Gold; die Formel $Au_2\ Cy_6 + 6aq$ fordert 59,895.

Kaliumgoldcyanid erhält man am leichtesten, wenn man 35 Th. Gold in möglichst neutrales Goldchlorid verwandelt und die wässrige Lösung allmälig in eine heisse Lösung von 46 Th. Cyankalium einträgt. Die Flüssigkeit entfärbt sich und beim Erkalten der conc. Lösung scheidet sich das Doppelsalz in grossen Tafeln aus, die man durch Umkrystallisiren reinigt. — Das Gold aus der Mutterlauge gewinnt man leicht durch Behandlung mit fünffachem Schwefelkalium und verdünnter Salzsäure als Goldsulfid wieder. — Das Doppelsalz bildet grosse, farblose Tafeln, die an der Luft und im Vacuo bald unter Abgabe von Krystallmassen milchweiss werden. Beim Erhitzen unter Luftausschluss wird unter Cyanentwicklung Kaliumgoldcyanür gebildet; vollständige Zersetzung des Salzes ohne Luftzutritt ist sehr schwierig. Quecksilberchlorid bewirkt in der wässrigen Lösung des Doppelsalzes keinen N., salpetersaures Quecksilberoxydul im Kochen einen gelblichen N., salpetersaures Silber giebt einen käsigen, im Lichte dunkler werdenden, nicht in Salpetersäure, aber in Ammoniak löslichen N. von Silbergoldcyanid. — Das bei 150° getrocknete Doppelsalz enthielt 11,47 Kalium und 57,177 Gold. Die Formel $Au_2\ Cy_6 + Ka\,Cy_2$ fordert 57,874 Gold, 11,405 Kalium. — Das krystallisirte Salz verliert im Vacuo über Schwefelsäure 3,755 p. c. Wasser und dann bis 180° nichts mehr. Das Krystallwasser beträgt also $1^1/_2$ Atom.

Ammoniumgoldcyanid wurde erhalten, indem man in einer durch Destillation von Kaliumeisencyanür, Salmiak und Wasser dargestellten Auflösung von Cyanammonium in Wasser Goldoxydhydrat bis zur Sättigung auflöste und die Lösung erwärmte, dann aber die wasserhelle filtrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampfte; den Rückstand mit Wasser auszog und die wässrige Lösung freiwillig krystallisiren liess. Es schossen grosse, farblose, 4 und 6seitige Tafeln eines in W. und Alkohol leicht, in Aether fast gar nicht löslichen Doppelsalzes an, welche bei 100° unter Wasserverlust milchweiss, weiterhin gelb wurden, Cyanammonium und dessen Zer-

setzungsproducte entwickeln, endlich reines Gold hinterlassen. Der Wasserverlust bei 100° beträgt 5,056 p. c., der Goldrückstand 58,708 (= 82,081 Goldcyanid); die Formel $Au_2\ Cy_6 + N_2\ H_8\ Cy_2 + 2aq$ fordert 81,637 Goldcyanid und 5,283 Wasser.

Wenn bei obiger Darstellungsweise das Doppelsalz durch Wasser ausgezogen wird, so bleibt ein in W., Alkohol, Aether und Säure unlöslicher, beim Erhitzen schwach verpuffender rostgelber Rückstand, wahrscheinlich ein Goldoxydammoniak, entstanden durch Zersetzung eines etwa gleichzeitig mit dem Ammoniumgoldcyanid entstandenen cyansauren Salzes. Auch bei der Darstellung des Kaliumgoldcyanürs würde sich cyansaures Salz bilden und seine Zersetzung die Ursache der beim Abdampfen stets (selbst wenn statt Knallgold Goldoxydhydrat angewendet wird) eintretenden Ammoniakentwicklung sein. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLII. S.* 157—163 *und* 337—345*).*

Ueber Entstehung und Zusammensetzung des anderthalb kohlensauren Natrons, von Hermann.

Die ältere Annahme, dass anderthalb - kohlensaures Natron entstehe durch Kochen von Auflösungen von doppelt-kohlensaurem Natron, wobei sich ein halbes Aequivalent von Kohlensäure entwickeln solle, ist schon durch Rose widerlegt worden, welcher fand, dass Auflösungen von doppelt-kohlensaurem Natron durch Aussetzen in den luftleeren Raum oder durch längere Zeit fortgesetztes Kochen ihr zweites Atom Kohlensäure vollständig fahren lassen. Auch ist es Rose nicht gelungen, aus Auflösungen von gleichen Atomen doppelt- und einfach-kohlensaurem Natron Krystalle von anderthalbkohlensaurem Natron zu erhalten. Die Bedingungen, unter denen sich Tronasalz erzeugt, waren daher bis jetzt noch unbekannt.

H. ist so glücklich gewesen, diese Bedingungen aufzufinden. Das Tronasalz erzeugt sich nämlich nicht durch Krystallisation aus wässrigen Lösungen. Hierbei zerfällt es in doppelt- und einfach-kohlensaures Natron, die abgesondert krystallisiren. Dagegen erzeugt es sich sehr leicht durch Efflorescenz oder Auswitterung, Wenn man daher concentrirte Auflösungen von doppeltkohlensaurem Natron rasch einkocht und dadurch verhindert, dass das zweite Atom Kohlensäure gänzlich entweiche; wenn man gleiche Atome doppelt- und krystallisirtes einfach-kohlensaures Natron in dem Krystallwasser des letztern zusammenschmilzt und die Masse eintrocknet; wenn man endlich doppelt-kohlensaures Natron erhitzt, ohne dass die Temp. 200° C. übersteigt: so bekommt man Salzmassen, die grösstentheils aus anderthalbkohlensaurem Natron bestehen. Um diese Salzmassen in krystallisirtes Tro-

nasalz umzuwandeln, wird blos erfordert, dieselben einige Zeit lang der Einwirkung von feuchter Luft, am besten in Kellern, auszusetzen. Wenn man dann diese Salzmassen nach Verlauf von einigen Wochen untersucht, so wird man finden, dass sie unter Aufnahme von Wasser eine vollständig krystallinische Beschaffenheit angenommen haben, und dass namentlich ihre Drusenräume mit unzähligen glänzenden Krystallgruppen bedeckt sind, die aus nichts Anderem, als ganz reinem krystallisirtem anderthalb-kohlensaurem Natron bestehen.

Bei der quantitativen Untersuchung dieses Salzes ergab es sich, dass die bisher gebräuchliche Formel für das Tronasalz ($\dot{N}a_2 \ddot{C}_3 + 4 \dot{H}$) nicht ganz genau sei, sondern dass dieses Salz der Formel $\dot{N}a_2 \ddot{C}_3 + 3 \dot{H}$ entspreche.

100 Theile gaben nämlich:

Natron	40,00	2 =	781,8	40,12
Kohlensäure	43,06	3 =	829,2	42,56
Wasser	16,94	3 =	337,4	17,32
	100,00		1948,4	100,00

Beim Glühen über der Spirituslampe hinterlässt das anderthalb-kohlensaure Natron, eben so wie die Bicarbonate von Kali und Natron, $^9/_8$ kohlensaures Salz. Das Tronasalz theilt daher mit jenen Bicarbonaten die Sonderbarkeit, dass es beim Kochen seiner Lösungen die überschüssige Kohlensäure vollständiger fahren lässt, als es durch Glühen des trocknen Salzes geschieht. *(J. für pr. Chem. XXVI. S. 312—314).*

Ueber das Atomgewicht des Lanthans, von Choubine und Rammelsberg.

Vor einiger Zeit beauftragte Hess Herrn Choubine mit der Analyse des von G. Rose neuerlichst entdeckten Tschewkinits. Das Mineral besteht aus Kieselsäure, dem Oxydul des Eisens, des Cers, Lanthans und aus Titansäure, mit geringer Beimengung von Thonerde und Kalk.

Um eine genaue Ansicht über die Zusammensetzung dieses Minerals zu erhalten, machte man vorher einige Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften des Lanthanoxyds und das Atomgewicht dieser Substanz.

Um das Lanthanoxyd zu diesem Zwecke zu gewinnen, schloss er gegen 80 Gr. Tschewkinit in Königswasser auf, wobei nur die Kieselsäure zurückblieb. Die durch Ammoniak neutralisirte Auflösnng wurde durch benzoësaures Ammoniak vom Eisenoxyde befreit und aus der abfiltrirten Lösung Lan-

thanoxyd und Ceroxyd durch Ammoniak zusammen gefällt. Der voluminöse Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und stark geglüht.

Die geglühten Oxyde wurden mit Salpetersäure, welche mit 100 Thl. Wasser verdünnt war, bei gelinder Wärme digerirt und die abfiltrirte, nur lanthan- und kalkhaltige Flüssigkeit durch Ammoniak vom Lanthanoxyde befreit. Um dieses von einer Spur von Kalkerde zu trennen, wurde es in einer Salmiaklösung aufgelöst und durch Ammoniak nochmals gefällt, wobei es frei von jeder Beimengung niederfiel.

Die Auflösungen des Lanthanoxyds in Säuren verhalten sich gegen die Reagentien folgendermaassen:

Kali bringt darin einen weissen voluminösen Niederschlag hervor, der im Uebermaasse des Fällungsmittels unlöslich ist. Ammoniak verhält sich auf dieselbe Weise. Einfach- und doppelt-kohlensaures Kali oder Ammoniak bewirken einen weissen Niederschlag, welcher im Uebermaasse des Fällungsmittels unlöslich ist. Die neutralen oxalsauren Salze bringen einen weissen pulverförmigen Niederschlag von oxalsaurem Lanthanoxyde hervor, welcher in Wasser, neutralen oder alkalischen Salzlösungen unlöslich ist. Phosphorsaures Natron giebt einen weissen, in Säuren löslichen Niederschlag. Ein Schwefelwasserstoffstrom oder Schwefelwasserstoffwasser bringen keinen Niederschlag hervor. Eine Schwefelammoniumlösung bewirkt einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher nur Lanthanoxydhydrat ist.

Um das Atomgewicht des Lanthans zu bestimmen, verwandelte Choubine das Oxyd in Chlorür und in das Doppelsalz von schwefelsaurem Lanthanoxyd-Kali.

1. Ueber das Oxyd wurde in der Glühhitze Chlorwasserstoffsäure geleitet. 1,8385 Gr. gaben 2,9800 Gr. Lanthanchlorür.

2. Dieses Salz, in Wasser gelöst, lieferte, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, 5,9769 Gr. Chlorsilber oder 1,4745 Chlor. Der erste Versuch giebt das Atomgewicht 451,872, der zweite 451,956. Mittel 451,914.

3. 6,0 Gr. schwefelsaures Lanthanoxyd-Kali gaben:

		Sauerstoffmenge.
Lanthanoxyd	1,5414	0,2792
schwefelsaure Baryterde 8,149		
also Schwefelsäure	2,8009	1,6766
schwefelsaures Kali 3,050		
also Kali	1,6490	0,2795
	5,9913	

Die Sauerstoffmengen im Kali und Lanthanoxyde sind gleich, und zusammen ein Drittel der in der Schwefelsäure; daher ist das Lanthanoxyd = LnO. Aus der letzten Analyse folgt das Atomgewicht zu 451,879 (*Bullet. de Petersburg* 1842).

Rammelsberg hat bei seinen Untersuchungen über bromsaure Salze broms. Ceroxydul und broms. Lanthanoxyd dargestellt und bei dieser Gelegenheit auch die schwefelsauren Salze analysirt. Er fand im wasserfreien schwefels. Ceroxydul 42,694 SO_3 und 57,306 C_2O; im Lanthansalze dagegen 43,358 SO_3 und 56,642 LO. Daraus folgte für Cerium das Atomgewicht 572,8 (nach Beringer's Untersucbung 577,0), für Lanthan 554,88 *. *(Pogg. Ann. LV. p. 64—66).*

Analytische Anwendung der unterschwefligsauren Alkalien, von Himly.

Der Verf. empfiehlt die Anwendung der unterschwefligsauren Alkalien zu Abscheidung der Metalle als Schwefelmetalle statt des in manchen Beziehungen lästigen Schwefelwasserstoffgases.

Versetzt man eine Auflösung von neutr. arseniks. Natron mit unterschwefligs. Natron im Ueberschusse, erhitzt zum Kochen und fügt Salzsäure zu, so wird das Arsen sogleich vollständig als Sulfid niedergeschlagen.

Mischt man verdünnte Auflösungen von einem Antimonoxydsalze und unterschwefligs. Natron und setzt dann in der Kälte Salzs. zu, so wird die Flüssigkeit milchig, gelb, roth und allmälig wird alles Antimon als zinnoberrothes Schwefelantimon abgeschieden.

Versetzt man schwefels. Kupferoxydauflösung mit unterschwefligsaurem Natron, so entfärbt sie sich und auf Zusatz von Salzs. fällt rothbraunes, durch längeres Verweilen in der Flüssigkeit allmälig schwarz werdendes Schwefelkupfer nieder.

Im Allgemeinen werden die aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle auch durch unterschwefligsaure Salze gefällt. Ausnahmen machen z. B. Cadmium und Wismuth. Vorzüglich gut scheint die unterschweflige S. für die Säuren bildenden Metalle zu passen.

Die durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen n i c h t fällbaren Metalle werden auch durch unterschweflige S. nicht gefällt.

Einige Metalloxyde lösen sich leicht in den mit freiem Alkali versetzten unterschwefligsauren Alkalien, andere nicht. Die löslichen scheinen gerade die zu sein, welche lösliche Schwefelmetalle bilden. Die stärkere Auflösungskraft zum Theil zersetzten Schwefelwasserstoffammoniaks auf manche

---

* Die noch herrschenden Unsicherheiten in Betreff des Cers und Lanthans erhalten ihre Aufklärung durch Mosander's Ankündigung, dass das Cer und Lanthan constant noch von einem dritten Metalle, dem D i d y m, begleitet werden, worüber bald näheres bekannt werden wird. D. Red.

Schwefelmetalle hängt vielleicht von dem darin enthaltenen unterschwefligs. Ammoniak ab.

Chlorplatinkalium löst sich bei gelinder Erwärmung im unterschwefligs. Natron; in der Siedhitze entsteht freie Schwefels. und viel Schwefelplatin; ist das unterschwefligs. Natron im Ueberschusse und man setzt Salzsäure zu, so wird beim Erwärmen das Platin vollständig ausgefällt. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLIII. S.* 150—153*).*

Ueber das Sanguinarin, von Schiele.

Der Verf. stellte dieses von Dana in der Wurzel der *Sanguinaria canadensis* entdeckte Alkaloid nach derselben Methode dar, wie Probst das Chelerythrin (welches dem Sanguinarin identisch zu sein scheint) aus dem *Chelidonium majus;* einer Methode, die der verstorbene Probst selbst nicht Zeit hatte, noch vor seinem Tode zu publiciren.

Man erschöpft die getrocknete und gepulverte Wurzel mit Aether, behandelt die Lösung mit Salzsäuregas, filtrirt das unreine salzs. Sanguinarin ab, trocknet es bei gelinder Wärme, löst es in heissem W. und fällt es mit Ammoniak im Ueberschusse. Der N. wird gewaschen, getrocknet, in Aether gelöst, die Lösung durch Blutkohle entfärbt, filtrirt, durch Salzsäuregas gefällt und der in Wasser wieder aufgelöste scharlachrothe Niederschlag abermals durch Ammoniak gefällt. — Bei der ersten Fällung bleibt etwas S. in Gesellschaft eines schmierigen Harzes im Aether zurück; man kann den Aether abdestilliren, den Rückstand durch verdünnte Schwefels. ausziehen und die Lösung durch Ammoniak fällen. — Man kann auch die Wurzel gleich mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, die Lösung mit Ammoniak fällen und den N. wie oben reinigen.

Das Sanguinarin ist ein gelbes, zerreibliches, geschmackloses, Niesen erregendes Pulver, welches sich in einer Luft, die nur wenig saure Dämpfe enthält, gleich roth färbt. Es ist nicht in W., leicht in Alkohol und Aether löslich. Die alkoholische Lösung ist deutlich alkalisch und schmeckt bitter. In der Hitze schmilzt das Salz und verbrennt ohne Rückstand. Es sättigt die Säuren und bildet damit rothe, bitter schmeckende, in W. leicht lösliche Salze, deren Lösungen von Platinchlorid und Gallusinfusion gelbroth gefärbt werden. Conc. Salpeters. zersetzt das Sanguinarin. — Die medic. Wirkung dieses durch Keller & Co in Heidelberg und Merck in Darmstadt zu beziehenden Alkoloids wurde noch nicht geprüft.

Das Sanguinarin besteht aus:

C	70,03	69,82	70,02	37	= 2806,45	70,62
H	5,27	5,08	5,14	32	= 190,00	4.78

N	5,23	2 =	177,03	4,45
O	19,47	8 =	800,00	20,15
	100,00		3973,48	100,00

In drei Versuchen mit dem Platindoppelsalze erhielt man:

Salz	Platin	Atomgewicht.
0,4741	0,0885	4034
0,2923	0,0634	4334
0,6195	0,1075	4534,5

Das salzs. Sanguinarin ist eine zerreibliche, aus mikroskopischen Kryställchen bestehende, in W. und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche rothe Masse. *(Ann der Chem. und Pharm. XLIII. S. 233—236)*

Scherer, über die kritischen Sedimente aus Harnsäure.

Die älteren Erklärungen über die Entstehung der Harnsäuresedimente im Urine sind bekannt Duvernoy hat angenommen, der färbende Extractivstoff des Harns sei die Ursache, warum die Harnsäure aus dem Harn durch Säuren so schwer abgeschieden werde; er schütze die Harnsäure und ihre Salze. Da er sich aber schnell zersetze, so verliere er auch bald diese Kraft, und daher trübe sich saurer Urin durch abgeschiedene Harnsäure. Unser Verf. will einen Einfluss jenes Farbstoffs auf die Löslichkeit der Harnsäure nicht läugnen, nimmt aber doch auch nicht an, dass er die Harnsäure vor dem Einflusse der freien Milchsäure schütze, sondern sieht im Gegentheile gerade in der Zersetzung dieses Extractivstoffs noch eine directe Ursache der Harnsäureabscheidung. Wenn daher auch anfangs schon die Milchsäure das harns. Natron zu zersetzen beginnt, so sind doch die ersten Mengen Harnsäure, vielleicht unter Vermittlung des Extractivstoffs, noch löslich; es zersetzt sich der Extractivstoff und die Harnsäure fällt nieder, aber nicht allein, weil der Schutz verloren ging, sondern auch, weil der Extractivstoff bei seiner Zersetzung Milchsäure bildet und dadurch deren Menge vermehrt. Man sieht diess daraus, dass die freie Säure des Harns mit Abscheidung der Harnsäure nicht ab-, sondern häufiger zunimmt, dass man durch zeitigen Zusatz von Alkohol, durch Filtriren, Kochen des Harns, die Harnsäureabscheidung unterbrechen oder ganz verhindern kann, und dann in der Flüssigkeit weniger Milchsäure und milchs. Salze findet, als nach vollständiger Abscheidung der Harnsäure. Die zuletzt erwähnten Einwirkungen sind es ja aber, die zu Zerstörung oder Entfernung des Ferments, zu Verhinderung der Zersetzung geeignet sind. Der Verf. überzeugte sich durhc Versuche von der Richtigkeit dieser Annahmen.

Sobald die Umwandlung des Extractivstoffs in Milchsäure (die Milchgährung) und die Abscheidung der Harnsäure vollendet ist, beginnt eine neue Umsetzung im Harne. Lässt man ihn nämlich über dem Sedimente stehen, so wird dieses in 4—5 Tagen wieder aufgelöst; die freie Säure des Harns nimmt ab und endlich wird er gar alkalisch; dann setzt sich ein weisses Häutchen auf der Oberfläche ab, welches unter dem Mikroskope als aus lauter Fermentkügelchen bestehend erkannt wird und in der That nichts weiter ist. Der Harn ist nun trübe vom phosphors. Kalk; diese Trübung nimmt zu, indem sich nun das gebildete Ammoniak wieder mit der Harnsäure verbindet, und dann als gelber Niederschlag harns. Ammoniak abgesetzt wird. Wenn man gleich nach Wiederauflösung des Sediments den Harn mit Salzs. versetzt, so fällt es sogleich wieder nieder. Diese Wiederauflösung scheint also von frei gewordenem Natron (etwa wegen theilweiser Zersetzung des milchs. Natrons durch das Ammoniak) abzuhängen. Nach völliger Abscheidung des harns. Ammoniaks wird der alkalische Harn nicht mehr von Säuren gefällt; es treten jetzt in ihm viele, früher gar nicht vorhandene, Infusionsthierchen auf.

Bei Bildung der aus harns. Ammoniak bestehenden Harnsteine ist vielleicht ein ähnlicher Process in der Blase erfolgt. Der Blasenschleim, welcher im kranken Zustande der Blasenschleimhaut abgesondert wird, wirkt noch viel fermentartiger als der gesunde, bewirkt also die Zersetzung des Extractivstoffs (Bildung von Milchs.) und des Harnstoffs (Bildung von Ammoniak) weit schneller, was auch für Entstehung der Harnsäuresteine von Wichtigkeit ist. Durch Abänderung der Zersetzungsbedingungen zu verschiedenen Zeiten der Krankheit lässt sich auch die Bildung von Harnsteinen, deren Schichten verschiedene Zusammensetzung haben, erklären. Die meiste freie Milchsäure findet sich in den hochrothen, extractivstoffreichen Urinen. *(Ann. der Ch. und Ph. XLII. S.* 171—188*)*.

Ueber den Harn im *morbus Brightii*, von Scheerer.

Der Verf. hatte Gelegenheit, den Urin eines Kranken, dessen Wassersucht, wie auch die Section später bestätigte, von Bright'scher Nrierendegeneration abhing, wiederholt zu untersuchen.

Bei der ersten Untersuchung war der Harn neutral, trübe von Blasenschleim und ausgeschiedenen Elaintröpfchen, coagulirte beim Erhitzen, enthielt 4,7 p. M. Eiweiss, nur 3,2 p. M. Harnstoff, wenig Harnsäure und Salze. Während mehrtägigen Gebrauchs von *Squilla* und *Digitalis* vermehrte sich der Urin nicht, wurde aber sehr zersetzbar, so dass er schon

nach 24 Stunden viel kohlens. Ammoniak enthielt und nun, in Folge einer käseartigen Veränderung des Eiweisses, erst nach Zusatz von Essigs. coagulirte. Filtrirte man ihn gleich vom Blasenschleime ab, so hielt er sich besser und coagulirte schon durch Erhitzung. — Diese Zersetzbarkeit des Harns verlor sich bald wieder und ging später sogar in eine ungewöhnliche Stabilität über. — Gebrauch des *Elect. antihydrop.* vermehrte den Urin, aber veränderte die Zusammensetzung nicht. Später wurde eine *Saturation* von *Kali carbon.* mit *Acet. squill.* gebraucht; dabei nahm durch das in den Urin gelangende kohlens. Kali die Coagulirbarkeit des Eiweisses — nicht seine Menge — ab; Harnstoff, Harnsäure und milchs. Salze vermehrten sich ein wenig. — Bei nun folgender Anwendung des *Ol. copaivae aethereum* vermehrte sich die Harnmenge; der Harnstoffgehalt blieb derselbe, der Eiweissgehalt stieg auf 6,8 p. M., Harnsäuregehalt nahm zu, der Harn wurde etwas sauer. — Hierauf kam wieder *Digitalis*, *Squilla* und *Opium* an die Reihe; der Harn wird dunkler, der Eiweissgehalt sinkt bis 4,2 p. M., der Harnstoff steigt auf 4,3 p. M. Bis jetzt hatte sich der *Hydrops* gemindert. Später nahm er wieder zu und die Krankheit blieb nun im Steigen, die Urinsecretion nahm immer mehr ab; einige Tage vor dem Tode enthielt der Urin 5,7 p. M. Eiweiss und 4,9 Harnstoff. Der 24 St. nach dem Tode in der Blase gefundene Urin enthielt 13 p. M. Eiweiss u. sehr wenig Harnstoff.

Das Blut enthielt keinen Harnstoff, aber etwas kohlens. Ammoniak. Die seröse Flüssigkeit des Zellgewebes der Arme coagulirte wenig beim Erhitzen, stärker durch Essigsäure. Die seröse Flüssigkeit des Unterleibes enthielt viel Eiweiss (10,5 p. M.), wenig kohlens. Ammoniak; desgl. die Flüss. des Herzbeutels; in beiden nur Spuren von Harnstoff nachweisbar. — Die Flüssigkeit, welche durch einige Zeit vor dem Tode eingetretene wässrige Durchfälle entleert wurde, enthielt weder Eiweiss noch Harnstoff, aber viel kohlens. Ammoniak. (*Ann. der Ch. u. Pharm. XLII. S.* 188—196).

Kleinere Mittheilung.

S c h w e f e l s. B l e i o x y d - A m m o n i a k. Schwefels. Bleioxyd löst sich nach Woehler in einer conc. heissen Lösung von schwefels. Ammoniak reichlich auf. Beim Erkalten scheiden sich kleine Krystalle ab. Man erhält diese am leichtesten, wenn man essigs. Bleioxyd durch überschüssige Schwefelsäure fällt, dann die Säure durch Ammoniak neutralisirt, durch Erhitzung die Auflösung des N. bewirkt und erkalten lässt. — Die Krystalle sind klein, durchsichtig, glänzend. Wasser zerlegt sie in schwefels. Bleioxyd u. schwefels. Ammoniak. In der Hitze sublimirt schwefligs. Ammoniak u. schwefels. Bleioxyd bleibt zurück. Krystallwasser ist nicht vorhanden. Litton fand darin 69,2—69,8 schwefels. Bleioxyd und 30,3 schwefels. Ammoniak; die Formel $PbO,SO_3 + N_2H_8O,SO_3$ verlangt 69,6 schwefels. Blei und 30,4 schwefels. Ammoniak. (*Ann. d. Ch. u. Ph. XLIII. S.* 126—127).

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigte Bücher sind durch *Leopold Voss in Leipzig* zu beziehen.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

19. November 1842. №. 51.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Absorption der Salze durch die Wurzeln der Pflanzen, von A. Vogel.

Der Verf. hat sich zu den unten folgenden Versuchen nicht nur vorzugsweise der metallischen Salze bedient, sondern auch Pflanzen verschiedener Art dazu genommen, um wo möglich den Grad ihres Absorptionsvermögens kennen zu lernen. Die Auflösungen, welche angewandt wurden, waren im Allgemeinen von der Art, dass sich 1 Th. Salz in 30—40 Th. destillirtem Wasser aufgelöst befand, wobei die Vorkehrung getroffen war, dass das durch Absorption und Verdunsten verschwundene Wasser täglich ersetzt wurde.

Zu jedem Versuche wurden zwei Exemplare von der nämlichen Pflanze genommen, wovon das eine in die Auflösung des Salzes und das andere neben dem erstern in destillirtes Wasser getaucht wurde. Die zu den Versuchen verwandten Pflanzen wurden in gesundem Zustande mit so viel als möglich unversehrten, gut gereinigten, durch destillirtes Wasser abgewaschenen Wurzeln genommen.

Schwefelsaures Kupferoxyd. In eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyde (1 Th. Salz in 30 Th. Wasser) wurden verschiedene Pflanzen mit ihren Wurzeln gebracht:

Helianthus annuus. Schon nach 16 Stunden fing der obere Theil der Pflanze an, sich zu neigen, und nahm bald eine fast horizontale Richtung an. Die Blätter schrumpften schnell und krampfhaft zusammen. Die zu diesen Versuchen angewandten Exemplare von *Helianthus annuus* hatten im

Durchschnitte eine Höhe von 3 Fuss, so dass die Spitze der Pflanze wenigstens $2\frac{1}{2}$ Fuss von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt war.

Am obern Theile der Pflanze zeigten sich nach einigen Tagen kleine blaugrüne Krystalle und die Adern in den Blättern hatten eine braune Farbe angenommen. In den getrockneten Blättern des obern Theils der Pflanze war eine so grosse Menge Kupfersalz enthalten, dass das Wasser, welches damit in Berührung gebracht wurde, eine blaugrüne Farbe davon annahm. Die gefärbte Flüssigkeit wurde durch Kali grüngelb niedergeschlagen, der Niederschlag löste sich im Ueberschusse von Kali zu einer azurblauen Flüssigkeit wieder auf, woraus sich ergiebt, dass in der aus den Blättern gezogenen Auflösung schwefelsaures Kupferoxydul enthalten war.

Ein grosses Exemplar von *Polygonum aviculare L.* mit Blumen. Nach einem Tage war die Pflanze gänzlich abgestorben. In den getrockneten Blumen fand sich nur eine schwache Spur von Kupfer, aber in den Blättern und in dem Wurzelstocke war eine grosse Menge Kupfer enthalten.

Der Stamm der Pflanze, welcher vor dem Eintauchen weiss war, hatte sich im Innern mit einem grünen Ueberzuge bedeckt und enthielt eine solche Menge von Kupfersalz, dass er durch Benetzen mit einem Tropfen Kaliumeisencyanür braun und mit Schwefelwasserstoffammoniak schwarz wurde. Der Wurzelstock, in kochendes Wasser gelegt, ertheilte demselben eine grüne Farbe.

Am schnellsten absorbirte und starb ab *Hesperis matronalis;* schon nach 12 Stunden waren Blumen und Blätter krampfhaft zusammengezogen und die Adern in den Blättern leberbraun geworden. In allen diesen Fällen wurde in den abgestorbenen getrockneten Pflanzen schwefelsaures Kupferoxydul gefunden.

Eine Irispflanze von *Iris germanica* lebte viel länger in einer Kupferauflösung als die übrigen genannten Pflanzen; auch wurden in den endlich abgestorbenen Blättern nur Spuren von Kupfer gefunden.

Es wurde endlich in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, aus welcher eine grosse Menge des Kupfersalzes durch andere Pflanzen schon grossentheils absorbirt war, *Galega officinalis* gebracht. Diese Pflanze absorbirte die letzten Spuren von Kupfersalz aus der nun ganz entfärbten Flüssigkeit, welches Salz in der getrockneten Pflanze auch wieder gefunden wurde. Die getrockneten Blätter ertheilten dem kochenden Wasser eine smaragdgrüne Farbe, und das Kupfer befand sich grösstentheils darin als schwefelsaures Kupferoxydul.

Essigsaures Kupferoxyd. Ein schönes Exemplar von *Helianthus annuus* wurde in eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd gebracht. Schon am folgenden Tage neigte sich die Pflanze, nahm allmälig eine hori-

zontale Lage an und bekam braune Flecke auf der Oberfläche der Blätter. Nach 8 Tagen wurden auf den Blättern des obern Theils der Pflanze kleine grüne Krystalle sichtbar. Warmes Wasser, welches mit den Blättern in Berührung gebracht war, nahm davon eine grüne Farbe an und enthielt Kupferoxydul.

Schwefelsaure Magnesia und Chlormagnesium. Zwei Exemplare von *Helianthus annuus* wurden in die Flüssigkeiten gebracht; schon nach einigen Tagen neigten sich die Pflanzen, die Blätter schrumpften zusammen und die Pflanzen starben. Dann wurden in diese Auflösungen zwei Exemplare von *Galega officinalis* gebracht. Die Blätter, obgleich sie zusammenschrumpften, wurden nicht gelb. Bei der Untersuchung ergab sich, dass in den beiden Pflanzen, in der einen schwefelsaure Magnesia und in der andern Chlormagnesium enthalten war.

Salpeter. In einer Auflösung von Salpeter fing ein Exemplar von *Matricaria parthenium* den zweiten Tag an zu welken und war nach Verlauf von 4 Tagen abgestorben, während in einer gesättigten Gipsauflösung ein Exemplar derselben Pflanze noch am vierten Tage ein völlig frisches Ansehen behalten hatte. Die Pflanze in der Salpeterlösung bedeckte sich nach einigen Tagen auf der Oberfläche ihrer Blätter mit kleinen weissen Krystallen, welche zum Theil abgenommen werden konnten und sich bei der damit vorgenommenen Untersuchung ganz wie unveränderter Salpeter verhielten.

Jodkalium. Zwei ganz gleiche und frische Exemplare von *Galega officinalis* wurden in zwei mit Wasser angefüllte Gefässe gestellt; in dem Wasser des einen Gefässes war aber $^1/_{50}$ Jodkalium aufgelöst. Die Pflanze, welche sich in dem mit Jodkalium versehenen Wasser befand, fing schon am andern Tage an, ihr schönes Grün zu verlieren; sie wurde blassgrün, die Blätter schrumpften zusammen und bekamen namentlich in dem obern Theile der Pflanze leberbraune Flecken. In den mit kochendem Wasser behandelten abgestorbenen und getrockneten Blättern der Pflanzen fand sich wohl eine grosse Menge Jodkalium, aber abgeschiedenes und frei gewordenes Jod konnte man nicht darin wahrnehmen.

Alle Pflanzen, welche noch in die Auflösung von Jodkalium gebracht wurden, starben in derselben nach einigen Tagen, und diess dauerte fort, bis das Jodkalium aus der Flüssigkeit gänzlich absorbirt und keine Spur davon mehr in der Auflösung enthalten war, aber in keinem der Fälle wurde in der abgestorbenen Pflanze freies Jod wahrgenommen.

Schwefelsaures Zinkoxyd. Eine junge Bohnenpflanze, *Phaseolus vulgaris L.*, wurde in eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd gestellt. Nach 24 Stunden fingen die Blätter an, blassgrün zu werden, schrumpften zusammen, und waren zum Theil in Cylinder zusammengerollt. Die abge-

storbenen getrockneten Blätter hatten eine grosse Menge von schwefelsaurem Zinkoxyde absorbirt, welches aus demselben durch lauwarmes Wasser aufgenommen werden konnte.

Schwefelsaures Manganoxyd. In eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxyd wurden junge Pflanzen von *Phaseolus vulgaris* gebracht. Den zweiten Tag schon hatten die vollen gesunden Blätter viel von ihrer dunkelgrünen Farbe verloren, verwelkten mit grosser Schnelligkeit und wurden hart. Es befand sich in denselben eine grosse Menge schwefelsaures Manganoxyd, welches daraus durch warmes Wasser aufgelöst werden konnte.

Eben so starb in der Auflösung *Matricaria parthenium* nach Verlauf von 24 Stunden und strotzte von schwefelsaurem Manganoxyd. Oxydul wurde in keinem Falle gebildet.

Salpetersaures Kobaltoxyd. Nachdem ein Exemplar von *Matricaria parthenium* einen Tag in einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd gestanden, neigte sich die Pflanze und welkte schnell, wobei die rothe Farbe der Kobaltlösung auffallend erblasste.

Die vom obern Theile der abgestorbenen Pflanze abgeschnittenen und getrockneten Blätter wurden mit heissem Wasser übergossen, welches davon eine rothe Farbe annahm und salpetersaures Kobaltoxyd aufgelöst enthielt.

Durch wiederholt eingetauchte frische Pflanzen verlor die Kobaltlösung zwar allmälig ihre rothe Farbe und wurde endlich ganz farblos, allein man konnte durch Erneuerung von frischen Pflanzen doch nicht dahin gelangen, die Flüssigkeit vom Kobalt gänzlich zu erschöpfen.

Salpetersaures Nickeloxyd. Ein schönes Exemplar von *Helianthus annuus*, 2 Fuss hoch, in eine Auflösung von salpetersaurem Nickeloxyd gebracht, war am zweiten Tage schon grösstentheils verwelkt. Die am obern Theile der Pflanze abgeschnittenen Blätter, mit warmem Wasser ausgezogen, ertheilten demselben eine schwach grüne Farbe, und die von der getrockneten Pflanze abfiltrirte Flüssigkeit enthielt salpetersaures Nickeloxyd. — Auch hier war eine vollständige Absorption des Nickels nicht zu erreichen.

Tartarus emeticus. In eine Auflösung von Brechweinstein wurde ein grosses, in Blüthe stehendes Exemplar von *Tanacetum vulgare* gebracht. Nach Verlauf von 2 Tagen starb die Pflanze. Die am obern Theile der Pflanze sich befindenden Blätter wurden mit heissem Wasser ausgezogen. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt eine nicht unbedeutende Menge Brechweinstein in Auflösung. Desgleichen welkten auch die jungen Pflanzen von Stangenbohnen, und von den Blättern war viel Antimonsalz absorbirt worden.

Grosse Pflanzen in Blüthe von *Aconitum napellus* starben so lange in

einer Auflösung von Brechweinstein, bis das Salz aus der Auflösung gänzlich absorbirt und erschöpft war.

Kleesaures und weinsaures Chromoxydkali. Eine Pflanze von *Helianthus annuus*, welche in Auflösungen von kleesaurem so wie weinsaurem Chromoxydkali gebracht wurde, behielt zwar ihre senkrechte Stellung, die Blätter schrumpften aber am dritten Tage zusammen und die Pflanze starb viel früher, als diess mit einem Exemplare, welches dem erstern zur Seite in destillirtes Wasser gestellt worden, der Fall war. Die grünen Auflösungen hatten an Intensität der Farbe etwas verloren, und in dem obern Theile der abgestorbenen Pflanze war eine geringe Menge von Chromoxydsalzen vorhanden.

Doppelt-chromsaures Kali. Ein *Helianthus annuus*, welcher in eine Auflösung von doppelt-chromsaurem Kali gebracht wurde, fing schon nach einigen Stunden an, sich zu neigen, und nahm bald darauf eine ganz horizontale Lage an. Nach einigen Tagen wurden die Blätter selbst bis zum obern Theile der Pflanze hinauf gelb, und auf der Oberfläche derselben waren kleine Krystalle von chromsaurem Kali ausgewittert. Das Wasser, welches mit den getrockneten Blättern in Berührung gebracht wurde, nahm davon sogleich eine gelbe Farbe an. Die Flüssigkeit gab mit Silbersalz einen rothen Niederschlag und wurde durch schweflige Säure smaragdgrün gefärbt.

Salpetersaures Silberoxyd. Eine in Blüthen stehende Pflanze von *Lactuca sativa L.* wurde in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gestellt. Nachdem sie abgestorben war, was nach einigen Tagen erfolgte, wurde die getrocknete Pflanze mit kochendem Wasser behandelt, welches aber keine Spur von Silbersalz daraus aufgenommen hatte.

Eben so wurde ein Exemplar von *Malva sylvestris L.* in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gebracht. Nach einigen Tagen fingen die grünen Stengel der Pflanze an, grau zu werden, und zwar von unten nach oben, welche Farbenveränderung allmälig zunahm bis an die Spitze des Stengels, wobei aber die Blätter ihre grüne Farbe nicht verloren. Die grau gewordenen Stengel bekamen an mehreren Stellen einen weissen Metallglanz. Die zerschnittenen Stengel theilten dem kochenden Wasser keine Spur von Silbersalz mit; wenn aber dem Wasser, welches zum Auskochen der Stengel diente, etwas Salpetersäure zugesetzt war, so wurden die grauen Stengel weiss, und nun fand sich in der Auflösung salpetersaures Silberoxyd.

Ein Exemplar von *Iris germanica* lebt lange im Silbersalze, und man findet in den endlich abgestorbenen Blättern nur kaum wahrnehmbare Spuren von Silber, aber auch hier im metallischen Zustande.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. In eine Auflösung des

genannten Salzes wurde ein Exemplar von *Malva sylvestris* gebracht. Die in Kurzem abgestorbene Pflanze theilte dem kochenden Wasser kein Quecksilbersalz mit; als die getrocknete Pflanze aber mit verdünnter Salpetersäure behandelt wurde, fand sich Quecksilber in der Auflösung, woraus erhellt, dass das salpetersaure Quecksilberoxydul zwar absorbirt, aber durch die Pflanze zersetzt wird; ob es als Oxydul abgeschieden und eine neue unauflösliche Verbindung bildet, oder zu metallischem Quecksilber reducirt wird, lässt sich nicht mit Gewissheit entscheiden.

Ein Exemplar von *Fumaria officinalis L.*, in die Quecksilberauflösung gebracht, starb nach einigen Tagen, und die Flüssigkeit war ganz milchig geworden. Der abgesetzte weisse, gut ausgewaschene Niederschlag war in Wasser unlöslich und verhielt sich als eine Verbindung von Quecksilberoxydul mit einer organischen Substanz und Chlorwasserstoffsäure; letztere rührt wohl von dem Chlorkalium her, welches sich in der *Fumaria* befindet.

Es wurde noch ein grosses Exemplar von *Vicia faba* in die Quecksilberauflösung gestellt. Nach 4—5 Tagen war sie abgestorben; die Blätter, welche blassgrün geworden waren, wurden beim Trocknen schwarz. Dem kochenden Wasser wurde kein Quecksilbersalz mitgetheilt, wohl aber der verdünnten Salpetersäure. Es wird also in allen bezeichneten Fällen das Quecksilbersalz absorbirt und zersetzt.

Sublimat. Eine *Malva sylvestris* hatte 8 Tage in einer Sublimatlösung gestanden. Die abgestorbenen Stengel und Blätter theilten dem kochenden Wasser keinen Sublimat mit. Als aber die mit Wasser ausgekochten Theile der Pflanze mit verdünntem Königswasser erwärmt wurden, fand sich eine nicht unbedeutende Menge Quecksilber in der Auflösung. Diess war auch mit Salatpflanzen der Fall; sie absorbirten zwar den Sublimat, aber als solcher befand er sich nicht mehr in den abgestorbenen Pflanzen, sondern war in Kalomel zersetzt worden.

Eine solche zersetzende Thätigkeit auf den Sublimat kommt indessen doch wohl nicht allen Pflanzen zu, denn ein Exemplar von *Doronicum pardalianches,* welches man in einer Sublimatlösung hatte absterben lassen, enthielt in den getrockneten Blättern deutliche Spuren von unzersetztem Sublimat; ein gleiches Resultat fand Statt mit jungen Pflanzen von *Pisum sativum.*

Essigsaures Bleioxyd. Das essigsaure Bleioxyd wird aus seiner Auflösung durch viele Pflanzen absorbirt; merkwürdig ist indessen, dass die Pflanzen in diesem Bleisalze nur sehr langsam sterben. Bei einigen Exemplaren von *Malva* und *Lactuca* war erst nach 2—3 Tagen ein angehendes Verwelken zu bemerken, indem die Blätter anfingen gelb zu werden. Nach-

dem sie endlich abgestorben waren, fand sich selbst in dem obern Theile derselben essigsaures Bleioxyd, welches daraus durch Wasser aufgelöst werden konnte. Andere Pflanzen, wie *Hesperis matronalis* und *Scorzonera hispanica*, starben zwar auch allmälig, es befand sich aber in den getrockneten Blättern kein in Wasser lösliches Bleisalz, da es in denselben eine Zersetzung erlitten hatte und nur durch Salpetersäure ausgezogen werden konnte.

Mehrere Botaniker sind der Meinung, dass durch gesunde und unverletzte Wurzeln der Pflanzen die Salze aus den Auflösungen nicht absorbirt würden. Um hierüber nähere Aufschlüsse zu erhalten, stellte V. folgenden Versuch an.

Auf zwei grosse, mit destillirtem Wasser benetzte Schwämme legte er Kressensaamen und unterhielt dieselben mit destillirtem Wasser feucht. Als die jungen Kressenpflanzen eine Höhe von 2—3 Zoll erreicht hatten, tauchte er den untern Theil des einen Schwammes in eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Kupfer, worauf die Pflanzen nach einigen Tagen abstarben, während die Pflanzen auf dem mit reinem Wasser benetzten Schwamme gut zu wachsen fortfuhren. Die Spitzen der auf dem kupferhaltigen Schwamme verwelkten Pflanzen wurden abgeschnitten, getrocknet und dann auf einem Porzellanscherben verbrannt. In dem eingeäscherten Rückstande befand sich eine leicht wahrnehmbare Menge Kupfer.

Um keinem Zweifel über das Absorptionsvermögen der Pflanzen mit unverletzten Wurzeln Raum zu lassen, stellte V. noch einige Versuche mit solchen Pflanzen an, deren Wurzeln frei im Wasser hängen, als *Veronica beccabunga*, *Veronica anagallis*, *Massilea quadrifolia*, *Stratiotes aloïdes* und *Cyperus thermalis*. Diese Pflanzen wurden auf solche Weise in Gefässe gestellt, dass sie mit dem untern Ende ihrer Wurzeln in eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Kupfer tauchten. Alle starben nach einigen Tagen, mit Ausnahme von *Stratiotes aloïdes*. Auch eine Pflanze mit Luftwurzeln, *Cordyline vivipara*, wurde mit dem äussersten Ende ihrer Luftwurzeln in eine Kupfersalzauflösung gestellt, in welcher sie ebenfalls nach kurzer Zeit verwelkte. Alle eben genannten Pflanzen enthielten, mit Ausnahme der *Stratiotes aloïdes*, in den getrockneten Blättern ein in Wasser auflösliches Kupferoxydulsalz. *Cyperus thermalis* hatte eine Höhe von 3 Fuss, und dennoch war in der äussersten Spitze Kupferoxydulsalz vorhanden.

Bei sehr compacten saftreichen Pflanzen ist die Absorption indessen schwierig. Ein in einem Topfe stehendes Exemplar von *Cereus variabilis* wurde während 10 Wochen täglich mit Kupfersalzauflösung an der Wurzel begossen, ohne dass die Pflanze Kupfersalz absorbirt hatte oder zu verwelken

anfing. Die Blätter von *Stratiotes aloïdes*, welche als frische Pflanze lange in einer Kupferauflösung gestanden, theilten dem Wasser kein Kupfersalz mit, selbst dann nicht, wenn das Wasser zuvor mit etwas Salpetersäure versetzt war; durch diese Pflanze war also keine Spur von Kupfersalz absorbirt worden.

Die frischen oder getrockneten Blätter von *Stratiotes aloïdes* haben die Eigenschaft, durch Benetzen mit verdünnten Säuren stark aufzubrausen und kohlensaures Gas zu entwickeln. Wird Säure auf die Oberfläche der frischen Blätter dieser Pflanze gebracht, so entsteht indessen kein Aufbrausen, nur bei den zerschnittenen Blättern ist diess auf eine sehr lebhafte Weise der Fall. Mit den übrigen eben genannten zerschnittenen Wasserpflanzen bringt die Salzsäure kein Aufbrausen hervor.

Der ausgepresste und filtrirte Saft der frischen Blätter von *Stratiotes aloïdes* ist gelb, hat einen widerlichen Moorgeruch, braust aber nicht mit Säuren auf, sondern wird nur davon getrübt, eine Veränderung, welche der filtrirte Saft auch auf Zusatz von Weingeist und durch Aufkochen erleidet. Gips enthält der filtrirte Saft nicht, aber essigsauren Kalk in grosser Menge. Der ausgepresste, nicht filtrirte Saft setzt ausser dem grünen Chlorophyll ein schneeweisses Pulver ab, welches in kohlensaurem Kalk besteht.

Ausser den verschiedenen Specien von *Chara*, welche bekanntlich mit Säuren stark aufbrausen, enthält also nur *Stratiotes aloïdes* eine grosse Menge von kohlensaurem Kalk, während diess mit den übrigen Wasserpflanzen, die in den nämlichen, mit hydraulischem Kalk überzogenen Behältern des hiesigen königl. botanischen Gartens neben einander stehen, nicht der Fall ist. Beim Trocknen der Blätter von *Stratiotes aloïdes* kommt ein Theil dieses kohlensauren Kalkes verwittert auf ihrer Oberfläche hervor. Dass die Gegenwart des kohlensauren Kalkes in den Pflanzen der Absorbirung des Kupfersalzes hinderlich sein dürfte, scheint daraus hervorzugehen, dass auch von der *Chara vulgaris L.*, einer mit Säuren stark aufbrausenden Pflanze, welche V. 3 Wochen in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer hatte stehen lassen, während dieser Zeit nicht eine Spur Kupfer aufgenommen war.

Equisetum limosum, welches viel Kieselerde enthält, absorbirt dagegen das Kupfersalz aus seiner Auflösung. *(J. für prakt. Chem. XXV. S.* 209 — 221*).*

Blasmaschine für das mineralogische Löthrohr, von Duhr.

(Tafel III. Fig. 1—4.*)*

Wie allgemein man das Bedürfniss die Löthrohrproben zu erleichtern fühlt, das beweisen die mannichfachen künstlichen Blasmaschinen, die in Vor-

schlag kommen. Die bisher angegebenen lassen aber den eigentlichen Zweck des Löthrohrs, auf möglichst einfache Weise entscheidende Resultate zu erlangen, so sehr ausser Acht, dass Berzelius über sie ein entschieden ungünstiges Urtheil fällt. Wenn übrigens dieser grosse Meister im Gebrauche des Löthrohrs dasselbe Urtheil auf alle derartigen Versuche überhaupt ausdehnt, so vergesse man nicht, dass er nur Mineralogen und Chemiker von Fach im Auge hat, die einerseits Musse und Ausdauer genug besitzen, um sich durch keine Schwierigkeiten von der Verfolgung ihres Zieles abschrecken zu lassen, andrerseits auch den Vortheil der praktischen Anweisung sich zu verschaffen im Stande sind. Indessen kommt nicht blos der Anfänger in den Fall, eine Erleichterung der Löthrohrproben zu wünschen; sie wird auch dem Lehrer, der seine Bemühungen durch eine hinreichende Fertigkeit im Gebrauche des Löthrohrs belohnt sieht, ein fühlbares Bedürfniss, wenn er vor einer mässigen Anzahl von Schülern die gewöhnlichsten Erscheinungen der Löthrohrversuche zur Anschauung zu bringen unternimmt. Denn abgesehen davon, dass viele nach mehr oder weniger anhaltendem Blasen eintretende Reactionen, nur so lange das Blasen noch fortdauert, sich zeigen, und der Lehrer demnach den Schüler unmöglich zu gleicher Zeit auf die eigentlichen Momente des Versuchs aufmerksam machen kann, so erfordert das stetige Blasen in Abwechslung mit rasch sich anschliessender Erklärung, namentlich wenn die Versuche, wie übrigens sehr zweckmässig, zwei Stunden hindurch dauern, eine Anstrengung, der die Kräfte von wenigen Lehrern gewachsen sind. Der letztere Umstand war es, der den Verf., Lehrer an der Realschule zu Düsseldorf, zu dem Entschlusse bestimmte, eine bei seinen ersten Löthrohrversuchen entstandene, hierauf bezügliche Idee zu verfolgen und in Ausführung zu bringen. Ohne Hülfe des Mechanikus wurde eine wenig Raum einnehmende und auch auf Reisen leicht mitzuführende Vorrichtung mit den gewöhnlichsten Werkzeugen hergestellt, die das Blasen mit dem Munde und das Achthaben auf die richtige Haltung des Löthrohrs überflüssig macht. Denn durch ein leichtes, stetig wiederholtes Drücken mit der rechten Hand erzeugt sie einen ganz gleichmässigen, beliebig lange dauernden Luftstrom und bewirkt alle Reactionen der gewöhnlichen Löthrohrflamme in viel kürzerer Zeit; sie bietet ausserdem noch den Vortheil, dass man das Auge, je nach der deutlichen Sehweite des Experimentators, der Probe beliebig nähern kann.

Die in Fig. 1 auf Taf. III dargestellte Vorrichtung besteht im Wesentlichen aus einem kleinen Blasbalge, der an dem Luftbehälter des gewöhnlichen oder Gahn'schen Löthrohrs statt des langen Blasrohrs angebracht ist und an der auf der Löthrohrlampe ruhenden Löthrohrspitze frei herabhängt.

Zur Anfertigung des Blasbalgs, der durch seine Federkraft sich ausdehnen oder Luft schöpfen und diese dem Löthrohre durch einen Druck in der Hand zuführen soll, bedarf man nach DUHR'S Methode drei kleiner Kautschukfläschchen, die man in jeder Materialhandlung sich aussuchen kann. Das eine derselben (Fig. *M*) dient als Pumpe und muss sich einerseits von der Hand mit Bequemlichkeit umfassen und zusammendrücken lassen, andrerseits aber auch eine hinlängliche Quantität Luft enthalten und so viel Federkraft besitzen, dass es bei aufhörendem Drucke schnell wieder seine frühere Gestalt annimmt. Diesen Forderungen entspricht es, wenn seine Form im natürlichen Zustande der einer Kugel sich nähert oder wenigstens allseitig convex ist, und wenn der Durchmesser $1^1/_2 - 2''$ bei einer Dicke der Wände von $1 - 1^1/_2'''$ beträgt. Die beiden anderen Fläschchen (*K'* u. *K*) haben die Bestimmung einer Windkammer und erfüllen diesen Zweck am besten, wenn sie einige grosse aber nicht zu steife, oder gar zusammenklebende Falten besitzen. Ihr Durchmesser kann $1^1/_2 - 3''$, die Dicke der Wände $1 - 1^1/_2'''$ betragen. Sämmtliche Fläschchen werden erst Behufs ihrer Erweichung in heissem Wasser gebrüht und hierauf zur Herstellung und Regulirung der Communication unter sich selbst und mit der äussern Luft durch die Ventilatoren *L* u. *L'* (Fig. 2 u. 3 im Durchschnitt) verbunden. Diese Ventilatoren kann Jeder, dem die Unterstützung des Mechanikus nicht zu Gebote steht, auf folgende Weise selbst anfertigen.

Zu dem ersten derselben *L'* (Fig. 3) macht uns jeder Blechschläger vorerst ein cylindrisches, jedoch an beiden Enden etwas erweitertes, $1''$ langes u. $^1/_2''$ weites Futteral *aabb* aus verzinntem Eisenbleche, das in der Mitte mit einem etwa $^1/_8''$ weiten und $^1/_2''$ langen Ansatzröhrchen *gf* in Verbindung steht, ausserdem aber noch $^1/_4''$ von dem einen Rande entfernt drei eingelöthete und nach Innen $^1/_8''$ hervorstehende Drahtstückchen (Fig. 4 *qqq*) enthält. Dann schneidet man aus möglichst porenfreiem Korke behutsam mit einem scharfen Messer einen $^1/_2''$ langen und in den mittlern Theil des Futterals genau passenden Pfropfen *ccdd*. Diesen versieht man mit zwei geraden, einander nicht zu nahe kommenden Kanälchen, von denen das eine, *nm*, in der Mitte derjenigen Endfläche beginnt, welche den drei Drahtstückchen innerhalb des Futterals sich anlehnen soll, und ganz nahe dem Rande der anderen Endfläche mündet, das andere, *og*, aber von der Mitte der letzteren Endfläche bis zur Mitte der cylindrischen Seitenfläche reicht. In den Kanälchen, welche nach der angegebenen Richtung erst mit einer starken Nadel behutsam vorgebohrt und dann allmälig erweitert werden, bewegt man nachher einen $^2/_3'''$ dicken Eisendraht auf und nieder, anfänglich schwach glühend, um die innerlich hängengebliebenen Korkspänchen zu beseitigen, darauf aber blos heiss gemacht und mit Wachs überstrichen, um die Wände

auch völlig luftdicht zu machen. Ueber den beiden Mündungen *o* und *m* in der Mitte der Endflächen, welche letztere durch ein scharfes Messer sich leicht wieder vollkommen ebnen lassen, werden jetzt die Ventile angebracht. Man beklebt zu diesem Zwecke die eine Seite eines $^3/_8''$ langen und $^2/_8''$ breiten Läppchens von solchem Leder, das zur Verfertigung der weissen Glacé-Handschuhe dient, auf zwei Drittel der Länge mit einem dünnen Korkplättchen und leimt den freibleibenden Streifen mit der entgegengesetzten Seite nahe der betreffenden Mündung so auf, dass der bekorkte Theil diese vollkommen bedecken kann. Sind die Ventile trocken geworden, so überzieht man den Pfropfen zur Seite mit sehr wenig erwärmtem Wachse und drückt ihn in das oben genannte Futteral vorsichtig so ein, dass seine Seitenöffnung sich dem Ansatzröhrchen, *gf*, genau anschliesst. Ein so hergerichteter Ventilator leistete lange Zeit, ohne irgend Reparaturen zu bedürfen, seine Dienste. Um ihn jedoch gegen alle Zufälligkeiten zu schützen, liess sich der Verf. späterhin die Mühe nicht verdriessen, noch aus mässig starkem Messingdrahte, der in kleine Löchelchen nahe dem Rande des Futterals eingezogen wurde, ein über den Rand und das Ventil sich wölbendes Kreuz zu flechten, und ausserdem auf den Rücken der Ventile eine sehr schwache Feder einwirken zu lassen. Zu dem letzteren Zwecke wurde ein feiner messingener Klavierdraht von No. 7 zu einer dichten, 4‴ langen und 2‴ dikken Spirale gewunden, erst an einem der Randlöchelchen des Futterals befestigt und dann mittels eines Uhrzängelchens in der Nähe der Befestigungsstelle so gebogen, dass das andere Ende der Spirale mit dem letzten Ringe ganz lose auf dem Ventile auflag.

Der andere Ventilator (*L* Fig. 2) unterscheidet sich von ersterem nur dadurch, dass er des Kanälchens *ogf* nicht bedarf, und erfordert also bei übrigens gleicher Einrichtung weniger Aufmerksamkeit.

Hat man die Ventilatoren zu Stande gebracht, so lässt sich ihre Verbindung mit den Kautschukfläschchen auf folgende Weise bewerkstelligen.

Der erste Ventilator *L'* wird mit derjenigen seiner Hälften, die das kleinere Kanälchen *og* enthält, in den Hals der als Pumpe dienenden, mit der anderen Hälfte aber in den Hals eines der beiden faltigen Kautschukfläschchen eingesenkt und darin durch Ueberbinden befestigt. Das Letztere erreicht man am besten, wenn ein etwas dickerer Messingdraht zweimal herumgelegt und seine Enden dann mittels der Kornzange zusammengedreht werden. Vorsichtshalber umgebe man noch vorher den Hals, besonders wenn er nur dünne Wände besitzt, mit etwas Leinenband, weil sonst der Messingdraht das Kautschuk nach längerem Gebrauche zu durchschneiden vermöchte. Finden sich beim Aussuchen der Fläschchen keine mit passenden natürlichen Falten, so lassen sich diese durch die Art der Befestigung an den Ventila-

toren künstlich hineinbringen, indem nur die Wände an den Oeffnungen vorher auseinandergezogen und in solche Falten gebunden werden, dass sie auch in den übrigen Theil des Fläschchens sich fortsetzen. Befestigt man hierauf in eine dem Ventilator gegenüber eingeschnittene Oeffnung des faltigen Kautschukfläschchens *K'* die ohne Ventil sich findende Hälfte des zweiten Ventilators *L*, die andere Hälfte aber in den Hals des dritten Fläschchens *K*, so braucht man nur noch in eine vorgebohrte Oeffnung des letztern den sogenannten Luft- oder Wasserbehälter *I* zu stecken, um den Blasbalg vollendet zu sehen.

Es kommt jetzt darauf an, den Blasbalg mit der Löthrohrlampe zweckmässig zu verbinden. Deshalb wird ein Röhrchen von Eisenblech, *H*, das, etwas kürzer als die Löthrohrspitze, diese fest umschliesst, ohne jedoch das Ein- und Ausnehmen unbequem zu machen, an der Lampe *B* mittels des Armes *C* möglichst unbeweglich und so angelöthet, dass es sich gegen den Docht hin etwas unter die Horizontale neigt, und die Oeffnung der Löthrohrspitze den Rand der Dochthülse um 4‴ überragt. Die genaue Befolgung der letztern Vorschrift, die ganz auf der Erfahrung beruht, ist wichtiger, als es auf den ersten Blick scheinen möchte, indem im andern Falle der Docht entweder zu schnell verkohlt, oder kein hinreichend starkes Feuer giebt. Platinhütchen auf der Löthrohrspitze sind bei dieser Vorrichtung nicht allein unbequem, sondern auch ganz entbehrlich.

Macht man keinen Gebrauch von der Löthrohrlampe auf Reisen, so bedarf sie keines so sorgfältigen Verschlusses der Dochtöffnung, noch der Gliederung des Statifes an der Berzelius'schen Lampe. Ein Deckel, so eng anschliessend, als ihn der Blechschläger machen kann, und ein hölzerner auf feststehendem Fusse eingelassener Stab *A*, an dem die Lampe mittels kleiner Keile *G* in beliebiger Höhe unbeweglich sich befestigen lässt, reicht völlig aus. Dabei ist es zweckmässig, einerseits den Stab so lang zu wählen, dass er das Stehen bei den Versuchen möglich macht, andrerseits die Lampe noch mit einer besondern Oeffnung *E* zum Einfüllen des Oels, ausser der für den Docht *D*, zu versehen, weil man jetzt die Dochthülse fest einklemmen kann und dadurch das Herausziehen und Zurechtmachen des Dochtes sehr erleichtert. Die zum Auffangen der bei den Versuchen herabfallenden Proben dienende, etwa 8″ im Durchmesser haltende Schüssel von Eisenblech wird hierbei wie die Lampe mit einem breiten Ringe beweglich an dem Stabe angebracht.

Ueber den Gebrauch und die Wirkungsweise des Apparats gilt Folgendes:

Vor dem Beginne des Versuchs drückt man die Spitze des Löthrohrs fest in dessen Luftbehälter *I* und schiebt sie in dem zu ihrer Aufnahme

bestimmten Röhrchen H bis zur Flamme hin. Versäumt man das Eindrükken in den Luftbehälter, so wird die Verbindung bald lose, die Flamme erscheint unterbrochen und der Blasbalg kann leicht herabfallen. Obgleich man sonst die Mündung mehr oder weniger tief in die Flamme zu senken pflegt, je nachdem man vorzugsweise Oxydations- oder Reductionsfeuer wünscht, so fand D. doch beide gleichzeitig recht wirksam in den betreffenden Stellen der Flamme, wenn die Löthrohrspitze mit der weiteren Oeffnung gerade bis an oder auch ein wenig bis über den Docht vorragte. Um nun den Luftstrom zu erzeugen, darf man nur mit der rechten Hand die Pumpe leicht, aber ziemlich schnell wiederholt zusammendrücken. Dieses ermüdet sehr wenig, wenn sie einerseits gegen die Daumenseite der flachen Hand und den Daumen anlehnt, während sie andrerseits von den aufgesetzten Spitzen der übrigen Finger mit geringer Kraftanwendung fortwährend eingedrückt wird. Den Druck weniger stark zu machen und dabei öfter zu wiederholen, ist bis zu einer gewissen Grenze nicht allein leichter, sondern auch vortheilhafter, da hierdurch sowohl der Luftstrom wo möglich noch gleichmässiger erscheint, als auch der Apparat noch weniger Erschütterung erleidet. Bei dieser Gelegenheit scheint die Bemerkung nicht am unrechten Orte, dass man eine geringe Bewegung des Apparates ganz unschädlich macht, wenn die Hand, deren Daumen und Zeigefinger die Probe halten, mit der Spitze eines der übrigen Finger sich leicht an die Lampe lehnt und so ihre relative Lage gegen die Flamme nicht ändern kann. Ob man indess die Pumpe zu langsam oder zu schnell bewege, erkennt man augenblicklich, indem beim ersten Falle die Flamme sich abwechselnd nach oben beugt oder flattert, im zweiten aber prasselt oder gar erlischt.

Das Spiel der Maschine hierbei bedarf nach Einsicht ihres Baues kaum der Erklärung. Beim Zusammendrücken der Pumpe M schliesst die darin eingeschlossene Luft in dem Ventilator L' einerseits das Ventil o, dringt andrerseits in das Kanälchen nm, öffnet dessen Ventil m und gelangt so zum Theil in die erste Windkammer K'. Nicht sobald aber nimmt die Pumpe nach Aufhören des äussern Druckes ihren frühern Raum wieder ein, als sich auch schon das Ventil m wiederum schliesst, während die äussere Luft durch den Kanal fgo dringt, das Ventil o aufhebt und die Pumpe aufs Neue mit Luft anfüllt. Dieses Spiel wiederholt sich, so oft die Pumpe zusammengedrückt wird. Ihrerseits dringt die unterdess in die erste Windkammer K' eingepresste Luft, während sie, so lange der äussere Druck auf die Pumpe aufhörrt, das Ventil m zuhält, gleichzeitig in den Kanal n' m' des zweiten Ventilators L und gelangt nach Oeffnung des Ventils m' in die zweite Windkammer K, die unmittelbar mit dem Löthrohre zusammenhängt. Damit aber der so dem Löthrohre zugeführte Luftstrom auch gleichförmig

sei; müssen die Windkammern mit ihren Wänden auf die eingeschlossene Luft einen annähernd gleichstarken und nicht mit der Menge der zugepumpten Luft wachsenden Druck ausüben. Dazu dienen ihre natürlichen und künstlichen Falten. Entbehren kann man jene Falten nur bei Kautschukfläschchen von sehr dünnen Wänden; die aber beim Gebrauche sich immer mehr ausdehnen und in demselben Grade auch zerbrechlicher werden. Uebrigens ist hier zu bemerken, dass eine gute Einrichtung der ersten Windkammer die zweite nebst dem dazu gehörigen Ventilator, wenigstens bei enger Oeffnung des Löthrohrs, entbehrlich macht.

Nach Beendigung des Versuchs nehme man die Vorrichtung herunter, und verwahre sie in einem eignen Kästchen. Empfehlenswerth bleibt es, die Löthrohrspitze bei einer Pause während der Versuche etwas aus der Flamme zurückzuziehen, damit der Luftbehälter nicht unnöthiger Weise sich stark erhitze und das Kautschuk dadurch leide. *(Bergwerksfreund Bd. V. pag.* 129—138*).*

Ueber eine neue Methode der Behandlung pulverförmiger Stoffe mit Säure, von Nordenskioeld.

(*Tafel III. Fig.* 5.)

Bei Untersuchung des goldhaltigen Sandes vom Ural machte es dem Verf. grosse Schwierigkeiten, durch Säuren das im Sande befindliche Gold aufzulösen. Wie er auch verfuhr, immer wurden die Goldkörner von überliegendem Sande so bedeckt, dass entweder keine oder nur eine unvollkommene Lösung Statt fand. Durch die hier zu beschreibende Vorrichtung wird diese Schwierigkeit ganz überwunden, und sie kann in allen Fällen angewendet werden, wo es die Aufgabe ist, aus pulverförmigen, nicht ihrer ganzen Masse nach löslichen Körpern das Lösliche auszuziehen.

In ein Becherglas, wie es Fig. 5 abgebildet ist, passe man eine runde Glasscheibe *ab* so ein, dass sie, ein Fünftheil der ganzen Höhe des Glases vom Boden entfernt, möglichst genau an die Wände des Glases sich anschliesst. In diese Scheibe werden, auf der ganzen Fläche gleichförmig vertheilt, eine Menge ganz feiner Löcher, und ausserdem in der Mitte ein grösseres eingebohrt, in welches letztere ein an beiden Enden offenes Glasrohr *cd* eingeschmirgelt wird; dieses Glasrohr darf nicht über die untere Fläche der Glasscheibe herausragen, und sein oberes Ende muss zwei bis drei Zoll niedriger als der Rand des Glases zu stehen kommen. Damit die Glasscheibe nicht tiefer im Glase sinken könne, wird unter sie ein Glasring *fg* als Support gesetzt, der so im Zickzack geschnitten ist, dass er sowohl

den Boden des Glases als auch die Glasscheibe nur an drei abwechselnden Punkten berührt; aus einem etwas weiten Lampencylinder kann man sich einen solchen Ring durch Hülfe von Sprengkohle leicht selbst verschaffen.

Soll nun ein Pulver in diesem Apparate ausgezogen werden, so legt man, um das Durchfallen desselben durch die Löcher zu verhüten, unmittelbar auf die Glasscheibe so viel als möglich zuerst das Gröbere und auf dieses erst das Feinere; sehr feines Pulver ist überhaupt so viel als möglich zu vermeiden, weil dasselbe im Allgemeinen sehr schwer auszuziehen ist. Das obere Ende des Glasrohrs lässt man aus dem Pulver mehr oder weniger herausragen, und nun bringt man durch einen in das Glasrohr eingesetzten Trichter von der zum Auflösen bestimmten Flüssigkeit so viel in den Apparat, dass sie um zwei oder drei Linien das obere Ende des Glasrohres überragt. Sobald man nun das Glas zu erhitzen anfängt, sieht man theils durch die Strahlenbrechung, theils durch die ungleiche Farbe der sich bildenden Flüssigkeitsströme, dass die Ausziehung beginnt, und dass eine stete Circulation in der Flüssigkeit Statt findet; ein Theil der Flüssigkeit dringt durch den Sand in die Höhe, und kehrt durch das Glasrohr zurück, oder es findet der umgekehrte Fall Statt. Selten ist es nöthig, die Hitze bis zum Kochen zu treiben, weil die Circulation auch ohnediess Statt findet; will man es dennoch thun, so ist es sehr gut, einige Körner von *Osmium-Iridium* zur Erleichterung der Dampfentwickelung auf den Boden des Glases zu legen. Da beim Kochen namentlich das Volumen der Flüssigkeit durch die sich unten an die Glasscheibe ansetzenden Glasblasen gewöhnlich nicht unbedeutend vermehrt wird, so ist es für alle Fälle gut, das Glas nicht zu weit mit Flüssigkeit anzufüllen.

Nachdem die Wirkung der Flüssigkeit auf das Pulver vollendet ist, kann man durch eine passende Pipette mit langer Spitze, die man durch das Glasrohr auf den Boden des Glases führt, die gebildete Auflösung mit Leichtigkeit entfernen, und wenn es nöthig sein sollte, die Operation mit neuen Mengen von Flüssigkeit nach Belieben wiederholen. *(Bull. physico-mathém. de l'Ac. de Petersb. I. p.* 34—36*)*.

Kleinere Mittheilungen.

Harnsäure im Rindsharn ist von E. Bruecke aufgefunden worden. Er hatte Rindsharn zur Syrupsconsistenz abgedampft, die heisse Flüssigkeit in ein anderes Gefäss gegossen und die Abdampfschaale mit kaltem Wasser gefüllt. Nach einigen Tagen fand sich an den Wänden derselben ein grauer Beleg, der bei Behandlung mit Salpetersäure Murexid bildete. (*Journ. für prakt. Chem. XXV. p.* 254*)*.

Darstellung der Phosphorsäure. NOELLE hat einige Versuche darüber angestellt, wie weit man die Concentration der Salpeters. bei Darstellung reiner Phosphors. nach der *Ph. bor.* treiben darf. Er fand, dass das *Maximum* ein spec. Gew. = 1,215 ist; nimmt man die Säure noch stärker, so ist die Einwirkung schon so stürmisch, dass das Gelingen unsicher wird, wenn man sich nicht sehr grosser, gleichförmiger dünner Kolben bedient, die nur zu $^1/_{12}$ gefüllt werden. (*Arch. der Pharm. XXXI. S.* 181—182).

Quecksilberjodür recht schön gefärbt zu erhalten, soll man nach NOELLE das Jodkalium in 32fach verdünnter Lösung mit einer durch ihr 24faches Gewicht W. verdünnten nur schwach angesäuerten salpeters. Quecksilberoxydullösung mischen. (*Arch. der Pharm. XXXI. S.* 183).

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

(Hierzu eine Steindrucktafel No. III.)

Pharmaceutisches Central Blatt.

26. November 1842. № 52.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Beschreibung zweier einfacher Apparate, von Graeger.
(*Tafel III Fig.* 6 *und* 7)

1) Einfacher Waschapparat für Niederschläge auf dem Filter (Fig. 6). In die weite Oeffnung einer gewöhnlichen Glasflasche oder eines grossen Arzneiglases wird mittels eines durchbohrten Korkes eine nicht zu enge Glasröhre ($2\frac{1}{2}-3'''$ Par. M. weit), die an dem freistehenden Ende stark schräg abgeschnitten ist, eingesetzt. Nachdem man die Flasche vorher mit Wasser gefüllt hat, kehrt man sie, durch ein passendes Gestelle gehalten, über dem Filter so um, dass der nun obere Rand des schrägen Schnitts der Glasröhre eben vom Spiegel die Flüssigkeit im Filtrirtrichter noch erreicht. Der weitere Erfolg ist klar.

2) Beschreibung eines Hebers, um Flüssigkeiten, welche einen Niederschlag oder Bodensatz bedecken, und sich in verkorkten Flaschen befinden, abnehmen zu können (Fig. 7). Ein stark konischer Kork ist zur Aufnahme zweier Glasröhren doppelt durchbohrt. Die eine dieser Glasröhren ist Uförmig gebogen, die andere 3—4 Zoll lang in ihrer Mitte in einem Winkel von ungefähr 120° — 140°. Nachdem sie beide in den Kork eingepasst sind, wird dann dieser in die Mündung der Flasche gesteckt, und die Uförmige Röhre so tief hinunter geschoben, bis sie etwa noch 2″ vom Niederschlage entfernt ist. Dann wird der Kork festgedrückt. Soll nun die Flüssigkeit abgelassen werden, so bläst man durch die zweite Röhre, welche unmittelbar unter dem Korke so lang Luft in die Flasche giebt, bis die Flüssigkeit auszufliessen beginnt. (*Arch. der Pharm. XXXI. S.* 302—303).

Apparat zur organischen Analyse, von ERDMANN und MARCHAND.
(Tafel III. Fig. 8—12.)

Die Verf. bedienen sich bekanntlich des HESS'schen Apparates. Sie verkennen nicht, dass das gewöhnliche Verfahren, dessen allgemeiner Einführung die organische Chemie ihre hauptsächlichsten Fortschritte verdankt, in seiner Einfachheit und leichten Ausführbarkeit Vorzüge besitzt, welche ein complicirterer Apparat nicht darbietet, und es ist deshalb nicht entfernt ihre Meinung, dasselbe aus den Laboratorien verdrängen zu wollen. In den Fällen aber, wo eine ungewöhnliche Schwerverbrennlichkeit der zu analysirenden Substanzen Abweichungen im Kohlenstoffgehalte bei der Analyse nach dem gewöhnlichen Verfahren herbeiführt, so wie bei sehr kleinen Wasserstoffgehalten der zu verbrennenden Körper, ist die Anstellung von controlirenden Versuchen durch Verbrennung im Sauerstoffstrome für höchst zweckmässig, ja für unerlässlich. Allerdings kann durch Einbringung von chlorsaurem Kali in den hintern Theil der Verbrennungsröhre auch bei dem gewöhnlichen Verfahren eine Sauerstoffentwickelung bewirkt werden, allein die Regulirung derselben ist mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, und es fordert ausserdem die Verbrennung des reducirten Kupfers eine so grosse Menge von Sauerstoff, dass durch eine kleine Menge von chlorsaurem Kali der beabsichtigte Zweck durchaus nicht vollständig erreicht wird. Die Verbrennung in einem Strome von Sauerstoffgas aus einem Gasometer dagegen bietet durchaus keine Schwierigkeiten dar.

Endlich ist als ein besonderer Vortheil des HESS'schen Apparates hervorzuheben, dass derselbe, wenn er einmal zusammengestellt ist, die Ausführung einer Analyse in weit kürzerer Zeit gestattet, als das gewöhnliche Verfahren. Das Auspumpen und Trocknen der Verbrennungsröhre fällt, nachdem einmal das Kupferoxyd geglüht worden ist, weg, und hat man mehrere Analysen nach einander auszuführen, so sind durchschnittlich auf jede derselben höchstens 2 Stunden Zeit zu rechnen.

Diese Vortheile, sowie die Bequemlichkeit, die Analyse in jedem Zimmer ausführen zu können, haben so überwiegend geschienen, dass die Verf. gern der von mehreren Seiten an sie ergangenen Aufforderung Folge leisten, eine detaillirte Beschreibung ihres Verfahrens der Prüfung der Chemiker vorzulegen.

Figur 8 giebt eine ungefähre Ansicht des Apparates, in welcher jedoch nur das eine der beiden Gasometer dargestellt ist. Den von HESS beschriebenen Tisch haben die Verf. nicht benutzt. Das Gasometer von der gewöhnlichen Einrichtung ist mit reinem, aus chlorsaurem Kali entwickelten Sauerstoffgase gefüllt. Das Gas tritt aus dem Gasometer entweder, wie es in

der Abbildung dargestellt ist, in eine zweihalsige, mit Schwefelsäure angefüllte Flasche, oder in einen mit Schwefelsäure angefüllten, etwas grossen LIEBIG'schen Kugelapparat, wodurch dasselbe von dem grössten Theile des Wasserdampfes befreit wird. Zugleich dient dieser Apparat, um die Schnelligkeit der Strömung des Gases genau beurtheilen zu können. Um die Bewegung des Hahnes am Gasometer gehörig reguliren zu können, ist derselbe entweder mit einem langen Hebel verbunden, wie in der Figur, oder man bringt an dem Hahne eine Mikrometerschraube an, durch welche die feinsten Bewegungen mit der grössten Sicherheit hervorgebracht werden.

Zu diesem Zwecke wurde folgende Einrichtung sehr zweckmässig gefunden, deren man sich in allen Fällen mit Vortheil bedienen kann, um das Ausströmen eines Gases aus dem Gasometer genau zu reguliren.

Fig. 9 ist die Ansicht der ganzen Vorrichtung von oben, Fig. 10 von unten, Fig. 11 ist ein Durchschnitt nach *mn*. Fig. 12 eine Ansicht der Stellgabel auf der Deckelplatte des Gasometers, wobei das ganze Ausströmungsrohr fortgedacht ist. Alle Theile sind überall mit denselben Buchstaben bezeichnet.

Der Hahn *B* hat zunächst über seiner Hülse einen Ansatz *d*, auf dem die über die cylindrische Fortsetzung *b* desselben geschobene Vorrichtung ruht und sich um diesen Cylinder so lange frei bewegen kann, bis durch die Schraube *I* die Platte *q* gegen den Cylinder *b* gepresst wird und durch Friction diese freie Bewegung hindert.

Der Cylinder *b* ist am obern Ende viereckig bei *c*, um hier den Knebel *F* aufzunehmen, und endigt dann in eine Schraube *r*. Die Mutter *f* dient, den Knebel F mit dem Hahne innig zu verbinden. Die Hülse *E*, mit welcher die ganze Vorrichtung auf den Hahn geschoben ist, hat unten ein Stück Mikrometerrad, in welches eine Mikrometerschraube *C* eingreift. Ist nun die Schraube *I* angezogen, so wird durch die erzeugte Reibung der Platte *q* an dem Cylinder *b* der Hahn mit gedreht, sobald das Mikrometerrad *e* durch die Schraube *C* bewegt wird.

Diese Schraube ist mit der Platte *A* verbunden, welche sich um die Hülse *E* drehen lässt, die aber hinten in einen Stiel ausläuft, welcher in eine auf der Deckelplatte des Gasometers angebrachte Stellgabel *G* eingeklemmt wird, so dass die Platte *A* und somit auch die Schraube *C* dann unbeweglich mit dem Gasometer verbunden sind. Die Mikrometerschraube *C* ruht an den Enden des Bügels *a* in Lagern, bei *g* mit einem Deckel versehen, bei *h* ohne Deckel. Dieser Bügel hat bei *i* ein Blatt, durch welches die Schraube *K* geht und den Bügel hier so mit der Platte *A* verbindet, dass er um *K* gedreht werden kann. Am Ende *h* ist dieser Bügel mit der Platte *A* durch die Schraube *o* verbunden, welche durch die blattähnliche Führung *l* geht.

Durch die Feder *H*, welche hinten gegen den Bügel *a* drückt, wird die Schraube *C* gegen das Rad *e* gepresst und dadurch sowohl jeder todte Gang dieser Schraube vermieden, als auch die Möglichkeit erreicht, den Hahn oben am Knebel frei zu bewegen, wenn man die Schraube *C* durch ein Vorwärtsziehen ihres Kopfes *s* ausser Eingriff setzt. Mit dem Hahne wird sich dann die Hülse *E* mit dem daran sitzenden Rade *e* und Zeiger *D* frei bewegen.

Der Zeiger *D* giebt an der Eintheilung oben auf der Platte *A* die Grösse der Drehung an.

Zu der eben beschriebenen grössern Bewegung sind zwar beide Hände des Experimentators erforderlich, indem die Eine den Schraubenkopf *s*, die andere den Knebel *F* ergreift; so oft es die Umstände aber gestatten, sollen zur Schonung der ganzen Vorrichtung die grösseren Bewegungen des Hahnes nur auf diese Weise ausgeführt werden. Um jedoch auch in besonderen Fällen dem Hahne mit einer Hand allein schnell grössere Bewegung zu geben, oder ihn ganz zu schliessen oder zu öffnen, dient die Schraube *I*. Sie wird nämlich nur so fest angezogen, dass die Reibung der Platte *q* an dem Cylinder *b* etwas grösser ist als die Reibung des Hahnes *B* in seiner Hülse, und dieser also mit bewegt wird, wenn das Rad *e* durch die Mikrometerschraube *C* gedreht wird. Wird der Hahn aber am Knebel allein gedreht und die Mikrometerschraube also nicht ausgerückt, so kann der Hahn ebenfalls beliebig gedreht werden, wenn die Reibung an der Platte *q* nur überwunden wird. Die Platte *q* muss zwar lose in der Hülse *E* sitzen, damit sie gegen den Cylinder *b* angedrückt werden kann und beim Lüften der Schraube *I* auch leicht wieder zurücktritt, sie darf aber beim Abnehmen der Vorrichtung nicht herausfallen. Ihr Rand ist daher nach der convexen Seite hin konisch, eben so auch das Loch zu ihrer Aufnahme konisch gebohrt; von Aussen wird sie eingesetzt, eine grössere Schraube verschliesst sie hier dann und hat mitten durch gleichzeitig das Gewinde für die Schraube *I*.

Diese Vorrichtung kann auf mehrere Hähne benutzt werden, wenn diese eben nur den Cylinder *b* haben und dieser genau in die Hülse passt.

Aus dem Schwefelsäureapparate gelangt das Sauerstoffgas in eine $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fuss lange, $\frac{1}{2}$ Zoll weite und mit Stücken von Aetzkali gefüllte, Uförmig gebogene Röhre und aus dieser in die Verbrennungsröhre. Die bis jetzt erwähnten Theile des Apparates können sehr lange zusammengestellt bleiben, ohne dass eine Erneuerung der Schwefelsäure oder des Kalis nöthig wäre. Die Verf. haben über dieselbe Füllung das Gas zu mehr als 100 Analysen geleitet. Die Verbindung des Kalirohres mit der Verbrennungsröhre wird entweder, die Verf. es in der Figur angedeutet ist, durch einen Kork bewirkt, oder, was wir gegenwärtig vorziehen, durch eine Kautschukröhre, die

sich entweder von dem Kalirohre aus konisch erweitert, oder an beiden Enden so weit ist, als der Durchmesser der Verbrennungsröhre erfordert, und mittels eines durchbohrten und mit Siegellack überschmolzenen Korkes an die Ausgangsröhre des Kalirohres befestigt ist.

Die Füllung und Vorbereitung des Verbrennungsrohres muss sich natürlich je nach der Beschaffenheit des zu verbrennenden Körpers etwas abändern. Im Allgemeinen befolgen die Verf. bei der Verbrennung fester Körper folgendes Verfahren.

In den vordern Theil der Röhre*, $1\frac{1}{2}$ Zoll von der Mündung, bringt man einen Pfropfen von feinen Kupferspänen, der so fest schliesst, dass er das Durchfallen von Kupferoxyd verhindert, ohne jedoch die Strömung des Gases zu hindern. Zu diesem Zwecke eignen sich die gewöhnlichen Kupferdrehspäne ihrer Brüchigkeit wegen durchaus nicht. Man erhält die erforderlichen feinen und biegsamen Fäden am besten auf die Weise, dass man sehr feines Kupferblech, wie es zur Fabrication der unechten Tressen dient**, dicht über einen Eisendraht aufrollen und dann, von dem einen Ende des Cylinders aus, auf der Drehbank abdrehen lässt. Bei richtiger Auswahl des Drehstahls und einiger Uebung gelingt es dem Arbeiter auf diese Art sehr bald, das Kupferblech in fast haarfeine Streifen zu schneiden, welche sich leicht zu lockeren Pfropfen zusammenballen lassen und zu mannichfaltigen Zwecken bei der organischen Analyse anwendbar sind.

Die mit dem Kupferpfropfen versehene $2-2\frac{1}{2}$ Fuss lange Röhre wird mit Kupferoxyd bis zu $\frac{2}{3}$ ihrer Länge angefüllt, etwas aufgeklopft und an die Kaliröhre gebunden, um das Oxyd auszuglühen. Zum Schutze der Röhre legt man unter dieselbe eine Rinne von dünnem Eisenbleche, deren Ränder so hoch sind, dass die Röhre auch von den Seiten nicht unmittelbar von der Flamme der Lampe getroffen werden kann. Um das Anschmelzen der Röhre an die Oxyddecke, welche sich auf dem Eisen bildet, zu verhindern, füttert man die Rinne mit ein wenig gebrannter Magnesia aus. Bei Anwendung dieser Vorsichtsmaassregeln springen die Röhren nie; man kann dieselbe Röhre mehrmals hinter einander anwenden, bis sie so trübe geworden ist, dass man

---

* Die böhmischen Glasröhren besitzen vor allen anderen einen entschiedenen Vorzug, indem sie weder dem Krummwerfen noch dem Springen leicht unterworfen sind. Die Verf. beziehen sie gegenwärtig von Herrn Franz Jerak, Glasbläser zu Prag am Altstädter Ringe, welcher dieselben von vorzüglichster Beschaffenheit und in allen gewünschten Dimensionen zu dem Preise von 36 Kreuzer pro Pfund liefert.

** Kupferblech dieser Art erhält man in der erforderlichen Feinheit, aus bestem russischem Kupfer gefertigt, in der Lyoner Goldfabrik der Herren Henselt und Schumann in Berlin.

das Innere derselben beim Füllen und Mengen nicht mehr beobachten kann. Die über die Lampe gebrachte Röhre wird nun zum Glühen erhitzt und während des Glühens ein langsamer Strom von trockner Luft hindurchgeleitet. Dieser wird mittels eines mit atmosphärischer Luft angefüllten Gasometers hervorgebracht, das neben dem Sauerstoffgasometer aufgestellt ist und dessen Ausgangsrohr in den Theil des Leitungsrohres für den Sauerstoff einmündet, welcher zwischen dem oben beschriebenen Hahne und dem Schwefelsäureapparate sich befindet. Dieses Gasometer hat ganz die Einrichtung des Sauerstoffgasometers. Indessen genügt es, die Bewegungen des Hahnes durch einen Hebel zu reguliren. Wird der Hahn des Luftgasometers geöffnet und der des Sauerstoffbehälters geschlossen, so strömt natürlich blos atmosphärische Luft durch den Apparat, im entgegengesetzten Falle Sauerstoffgas, so dass man abwechselnd einen Strom des einen oder des andern Gases erhalten kann. An die offene Mündung des Rohres, worin das Kupferoxyd im Luftstrome glühend erhalten wird, steckt man, nachdem der grösste Theil der Feuchtigkeit vertrieben ist, mittels eines durchbohrten und mit Blei überzogenen Korkes ein Chlorcalciumrohr. Nachdem das Ausglühen vollständig geschehen ist, wozu es bei einem mässigen Luftstrome höchstens einer Viertelstunde bedarf, wird die Lampe allmälig ausgelöscht und das Oxyd in einem langsamen Luftstrome erkalten gelassen.

Die zu verbrennende Substanz wird aus einem etwas langen, an einem Ende zugeschmolzenen Rohre, oder unmittelbar aus dem Trockenapparate in die Verbrennungsröhre eingefüllt und mittels eines gut polirten, am untern Ende in Form eines Pfropfenziehers gewundenen Messingdrahtes mit dem Kupferoxyde gemengt. Hierbei kommt es natürlich nur auf eine einigermaassen gleichförmige Vertheilung der Substanz zwischen das Kupferoxyd und durchaus nicht auf eine sehr innige Mengung an. Man hat nur dafür zu sorgen, dass nichts von der Substanz in den vordern Theil der Röhre gelangt, damit eine 5 — 6 Zoll lange Schicht von reinem Kupferoxyde vor der Mischung bleibt. Nach dem Herausziehen des Drahtes spült man den hintern Theil der Verbrennungsröhre mit etwas Kupferoxyd nach, das man in einem Platintiegel über der Lampe ausgeglüht hat und das in einem engen Rohre erkaltet ist, aus welchem man es nach Entfernung der obersten mit der Luft in Berührung gewesenen Schicht unmittelbar in die Röhre einfüllt. Nach erfolgter Füllung wird die Röhre aufgeklopft, wobei man darauf sehen muss, dass der hinterste Theil der Füllung 4 — 5 Zoll von dem hintern Ende der Röhre entfernt bleibt, das natürlich stets kalt bleiben muss, um die Kautschukröhre nicht zu erwärmen.

Bei der Verbrennung sehr flüchtiger Körper thut man wohl, die Röhre bis 3 Fuss lang zu nehmen und das vordere Drittel derselben ganz mit

Kupferspänen anzufüllen, die sich während des Ausglühens im Luftstrome oxydiren und auf diese Weise eine poröse Masse von Oxyd bilden, durch welche kein Theil der Substanz unverbrannt hindurchgehen kann. Bei sehr stickstoffreichen Körpern ist es ebenfalls zweckmässig, in den vordern Theil der Röhre Kupferspäne zu bringen. In diesem Falle muss man aber natürlich dafür sorgen, dass der vorderste Theil derselben unverbrannt bleibt, was sehr leicht geschieht, da die hinteren Portionen, wenn sie zuerst zum Glühen gebracht werden, nur eine sauerstofffreie Luft bis in den vordern Theil der Röhre gelangen lassen. Da das blanke Kupferblech sich beim Auswalzen mit einer dünnen Oelschicht überzieht, so muss zu diesem Zwecke nur ausgeglühtes Blech, wie man es in den Fabriken erhält, benutzt werden, welches sich überdiess auf der Drehbank besser behandeln lässt, als das unausgeglühte.

Dem Apparate zur Aufsaugung des Wassers haben die Verf. die in der Figur angedeutete Form gegeben. Sie bietet den Vortheil dar, dass man das gebildete Wasser zum grössten Theile in der leeren Kugel für sich erhält und auf seine Reinheit prüfen kann. Ausserdem kann auf diese Art derselbe Apparat nach dem Ausgiessen des Wassers zu sehr vielen Analysen dienen, ohne neu gefüllt zu werden, da nur der kleinste Theil des Wassers bis zum Chlorcalcium gelangt.

Der Kork, durch welchen die Chlorcalciumröhre mit dem Verbrennungsrohre in Verbindung steht, ist mit Blei überzogen. Die Manipulation bei diesem Verbleien ist ganz einfach. Nachdem der Kork passend durchbohrt worden ist, schneidet man aus nicht zu dünnem Blattblei eine kreisrunde Scheibe, deren Durchmesser 2 Linien grösser ist als der der zu schützenden unteren Korkfläche, legt diese auf die untere Fläche des Korkes und drückt die überstehenden Ränder an die Seiten des Korkes in kleinen Falten an. Darauf setzt man die gut abgerundete Oeffnung des Chlorcalciumrohres auf das Blei über die Durchbohrung und dehnt unter leisem Drücken und Drehen eine Vertiefung in das Blei hinein, so weit es die Weichheit des Metalles irgend gestattet. Durch einige Uebung gelangt man dahin, auf diese Art das Blei in solcher Weise zu durchbohren, dass ein kleines rundes Scheibchen durch die Oeffnung fällt, während der Kork mit einem kurzen Rohre von dünnem Bleiblech ausgekleidet wird, durch welches man zuletzt das Chlorcalciumrohr langsam wieder herauszieht, um es von dem entgegengesetzten Ende der Durchbohrung her wieder in den Kork einzusetzen. Hierbei kann es geschehen, dass die Bleiplatte wieder losgestossen wird, in welchem Falle man eine neue Verbleiung vornehmen muss. Bei vorsichtiger Behandlung aber lässt sich die Chlorcalciumröhre sehr gut so einbringen, dass sie von dem kurzen Bleirohre gänzlich umschlossen bleibt. Nach dem

Einbringen in die Verbrennungsröhre ist der Kork nirgends in Berührung mit dem aus der Röhre strömenden Gasen und Dämpfen. Letztere können nur Glas oder Blei berühren und der Kork kann so wenig als ein massiv metallener Wasserdämpfe absorbiren. Eben so wenig kann aber auch bei der scharfen Anpressung des Bleies an das Glas Feuchtigkeit aus dem Korke in die Röhren treten.

Zur Aufnahme der Kohlensäure dient der gewöhnliche Liebig'sche Apparat, hinter welchem noch ein mit Kalistücken angefülltes Uförmiges Rohr angebracht ist, um die durch den trocknen Luftstrom aus der Kalilauge fortgeführten Wasserdämpfe zu verdichten. An dieses Rohr wird zuletzt noch ein ungewogenes Kalirohr angebunden, um durch Saugen den Schluss des Apparates prüfen zu können und den Einfluss der äussern Luft auf die Condensatoren zu verhindern.

Die Leitung der Verbrennung unterliegt keinen Schwierigkeiten u. kommt mit der bei Anwendung von Kohlenfeuer überein. Man erhitzt zuerst den vordern Theil der Röhre, worin sich reines Kupferoxyd befindet, zum Glühen, stellt dann einen brennenden Docht unter den hintern Theil der Röhre, worin sich ebenfalls reines Oxyd befindet, und lässt zugleich einen schwachen Sauerstoffstrom durch die Röhre gehen, wobei man sich von der Trockenheit des Kupferoxyds überzeugt. Allmälig erhitzt man durch Verschiebung des einen Dochtes und allmälige Einsetzung neuer, die Mengung der verbrennlichen Substanz mit dem Kupferoxyde, während nicht mehr Sauerstoff durch den Apparat strömt, als erforderlich ist, um das Zurücktreten von Wasser und Kohlensäure in die Trockenröhren zu verhüten. Erst nachdem eine gewisse Menge von Kupfer reducirt worden ist, verstärkt man den Strom, der indessen nie so stark werden darf, dass freies Sauerstoffgas durch den Apparat hindurchströmen könnte. Das Gas wird, nachdem der Versuch einige Zeit gedauert hat, vollständig absorbirt. Wenn die Röhre in ihrer ganzen Länge glüht und keine Gasentwickelung mehr Statt findet, wird der Sauerstoffstrom verstärkt. Man sieht das reducirte Kupfer verbrennen, wobei bisweilen wieder eine schwache Gasentwickelung beginnt, indem noch unverbrannte Theile der Substanz jetzt erst vollständig verbrennen. Sobald alles Kupfer verbrannt ist und freier Sauerstoff aus dem Apparate auszuströmen beginnt, schliesst man das Sauerstoffgasometer, löscht die Lampe aus und lässt zur Verdrängung des im Apparate enthaltenen Sauerstoffgases einen langsamen Strom atmosphärischer Luft durch den Apparat streichen, den man etwa eine Viertelstunde oder länger bis zur vollständigen Erkaltung der Condensatoren anhalten lässt.

Die Verbrennnng flüssiger Körper im Sauerstoffstrome unterliegt in der Regel keinen Schwierigkeiten. Man bringt sie in kleinen zugeblasenen Röh-

ren von dünnem Glase in die Röhre, die man durch gelinde Erwärmung sprengt. Hierbei hat man nur darauf zu sehen, dass die Röhrchen vollständig gefüllt sind, damit sie durch die Ausdehnung der Flüssigkeit und nicht erst durch die Bildung von Dämpfen gesprengt werden. Im ersten Falle geht die Zersprengung ganz leicht und ohne merkliche Dampfentwickelung vor sich. Für sehr flüchtige Flüssigkeiten, z. B. Aether, eignet sich der Apparat nicht. Bei der Verbrennung solcher Körper im Sauerstoffstrome können leicht Detonationen eintreten, und wenn diese auch nicht so stark sind, um die Röhren zu sprengen, so können sie doch leicht ein Misslingen des Versuches herbeiführen. Auch bedarf es überhaupt bei Körpern dieser Art, die gewöhnlich zu den leichtverbrennlichen gehören, der Anwendung des Sauerstoffes nicht. Bei der Verbrennung schwerer flüchtiger Körper, Naphthalin, Benzin, Nelkenöl u. s. w., wurden nie Detonationen bemerkt.

Weiche Körper und zähe Flüssigkeiten, z. B. Wachs, fette Oele u. s. w., verbrennt man am besten in offenen Schiffchen. Die Leitung der Verbrennung ist jedoch in diesem Falle schwieriger als bei Substanzen, die man mit dem Oxyde mengen kann.

Es wurde oben als Vortheil der Verbrennung im Sauerstoffapparate die Schnelligkeit hervorgehoben, mit welcher die Operation ausgeführt werden kann. In der That bedarf nur die erste mit einer neuen Röhre ausgeführte Verbrennung aller angegebenen Manipulationen. Nachdem die erste Verbrennung beendigt und der Chlorcalciumapparat abgenommen worden ist, verschliesst man die Verbrennungsröhre mit einem verbleiten Korke und kann sofort zur Einbringung einer neuen Substanz schreiten, da die Röhre nun blos geglühtes Kupferoxyd enthält.

Der beschriebene Verbrennungsapparat wird von den Herren Luhme und Comp. in Berlin, so wie vom Mechanikus Mueller in Leipzig (blauer Hecht) auf Bestellung geliefert. *(Journ. f. pr. Ch. XXVII. S. 129—140).*

Bunsen, über die Construction der Zinkkohle-Batterie.
(Tafel III. Fig. 13—17).

Schon vor längerer Zeit, nachdem bereits früher Cooper (*Pogg. Ann.* 49. 589) die graphitische Kohle der Gasretorten als Elektromotor angewendet, beschrieb der Verf. in den *Ann. der Chem. und Pharm.* 38. 311 eine Zinkkohlecombination, welche aus einem künstlich aus Coaks und Steinkohlen bereiteten hohlen, innerlich mit Sand und Salpetersäure gefüllten, porösen Kohlencylinder und einer äusseren, in verd. Schwefels. stehenden concentrischen Zinkplatte bestand. Die bedeutende Wirkung dieser Combination,

besonders bei Anwendung rauchender Salpeters. (*Pogg. Ann.* 54. 417) schien die der GROVE'schen Platin-Zink-Salpetersäurebatterien noch zu übertreffen, und da sie viel billiger herzustellen war, als letztere, so hat diese BUNSEN'sche Zinkkohlebatterie in ihrer ersten Form sehr schnell eine fast allgemeine Verbreitung gewonnen. Diese Construction ist die zweite der unten angeführten. POGGENDORFF machte jedoch bald eine Reihe von Einwürfen gegen diese Batterie bekannt, die sich namentlich auf den unruhigen Gang derselben und die sehr grosse Consumtion von Salpeters. und Zink bezogen. Er zweifelte überhaupt daran, dass diese Combination in der vorliegenden Gestalt die GROVE'sche Batterie ersetzen oder übertreffen könne (*Pogg. Ann.* 54. 419 *ff.*). Jetzt hat nun BUNSEN eine andre Construction bekannt gemacht, in welche poröse Thoncylinder aufgenommen sind und die daher von der ersten wesentlich abweicht; mit ihr nur die Anwendung der Kohle als Elektromotor gemein hat. Da nun die erstere unvollkommnere Construction so sehr verbreitet ist, scheint es uns Pflicht, auch für möglichste Verbreitung der Verbesserung zu sorgen, obgleich uns sonst der Raum nur wenig Rücksichtnahme auf physikalische Instrumente gestatten will. BUNSEN'S neuere Abhandlung ist wesentlich folgende:

Die zu Verfertigung der Cylinder taugliche Kohle erhält man durch Glühen eines durchgesiebten Gemenges von völlig ausgeglühten Coaks mit ebenfalls fein pulverisirten möglichst backenden Steinkohlen, die man in dem annähernden Verhältnisse von 1 zu 2 mit einander vermischt. Zeigt sich die Masse nach dem Glühen zu zerreiblich und locker, was bei Anwendung weniger fetter Steinkohlen der Fall zu sein pflegt, so muss das Verhältniss der letzteren gegen das des Coaks vermehrt werden. Ist dagegen die Steinkohle überwiegend, so zerklüftet sich die Kohle in einzelne, nicht zusammenhängende Stücke. Hat man das richtige Verhältniss der Gemengtheile für eine Kohlenart einmal ermittelt, so ist ein Misslingen der Darstellung später nicht mehr zu befürchten. Das Glühen geschieht bei mässigem Kohlenfeuer in eisenblechernen Formen, welche zehn bis zwölf Operationen aushalten. Uebersteigt der Durchmesser dieser Formen 5 bis 6 Zoll, so gelingt es nur selten, eine von Rissen ganz freie Kohle zu erhalten. Dagegen lassen sich ohne Schwierigkeit hohle Cylinder von noch grösseren Dimensionen darstellen, wenn man eine cylindrische Schachtel in die Form stellt und den Zwischenraum zwischen der hölzernen und eisernen Wandung mit dem Kohlengemenge ausfüllt.

Die bedeutende Volumenveränderung, welche die Kohle bei dem Glühen erleidet, erlaubt es nicht, diese Schachtel durch eine Blechrolle zu ersetzen. Die auf diese Art bereitete Kohlenmasse besitzt zwar schon eine hinlängliche Festigkeit, allein sie gestattet in dieser Form, wegen ihrer grossen Porosi-

tät, noch keine Anwendung. Um ihr die nöthige Dichtigkeit und eine den härteren Gesteinen an Festigkeit kaum nachstehende Beschaffenheit zu ertheilen, tränkt man sie vor dem zweiten Glühen in concentrirte Zuckerlösung, zu der man die schlechtesten Zuckerabfälle benutzen kann, und trocknet sie darauf, bis der Zucker in der Form wieder fest geworden ist. Leitungsfähigkeit und elektromotorische Kraft erlangt die Kohle erst dadurch, dass man sie in einem mit Kohlenstücken angefüllten, bedeckten, feuerfesten Gefässe der mehrstündigen Einwirkung einer starken Weissglühhitze aussetzt, was am leichtesten in einem gewöhnlichen Töpferofen geschieht. Die nach diesen Angaben bereitete Kohle ist vollkommen homogen, wenig porös, nicht im mindesten abfärbend, klingend, von metallischem Ansehen, und so fest, dass ein sechs Loth schwerer, drei Linien dicker, hohler Cylinder, ohne zu zerbrechen, vier bis 6 Fuss tief auf Holz herabfallen kann. Zur Anfertigung von Kohlenplatten bedient man sich am besten kubischer Kohlenstücke, die sich vermittelst einer Holzsäge in Linien dicken Scheiben schneiden und auf einer Sandsteinplatte eben schleifen lassen. Aus einem solchen Kubus, dessen Werth kaum einige Groschen beträgt, erhält man acht bis zehn solcher Scheiben, die, mit amalgamirtem Zink wie in einer Grove'schen Batterie combinirt, in ihrer Wirkung einer Platinmasse gleich kommen, deren Handelspreis fünfundzwanzig bis dreissig Thaler beträgt. Auf ähnliche Weise lassen sich von zwei 7 Zoll langen massiven Kohlencylindern gegen 100 kreisrunde Scheiben absägen, die mit amalgamirten Zinkplatten und einer Erregerflüssigkeit aus verdünnter Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali, das, ohne auf das Zink zu wirken, die Stelle der Salpetersäure in der Kohle vertritt, zu einer Säule aufgebaut, die kräftigsten Wirkungen erzeugt. Die Kohle besitzt in dieser Combination, abgesehen von ihrer grösseren Wirkung, besonders den Vorzug, dass sie sich nicht amalgamirt, und dass man dabei der bei dem Kupfer so lästigen Operation des Abscheuerns überhoben ist, da es hinreicht, sie in der Erregerflüssigkeit aufzubewahren, und, nur von Zeit zu Zeit mit derselben auszukochen, um das in den Poren sich absetzende Chromoxyd zu entfernen. Statt der Platten wendet man die Kohlen noch zweckmässiger in der Form hohler Cylinder an, die sich ohne Schwierigkeit von solchen Dimensionen anfertigen lassen, dass ihre Gesammtoberfläche einen Quadratfuss beträgt. Die rohe Bearbeitung dieser Cylinder geschieht, vor ihrem Eintauchen in Zuckerlösung, vermittelst einer Reibe aus Blech; um sie genau cylindrisch und eben zu erhalten, dreht man sie nach dem zweiten Glühen mit der Hand durch Einschleifen in einem mit gezahntem Rande versehenen Blechcylinder von innen und aussen ab.

Das Eindringen von Flüssigkeiten bis in diejenigen Theile der Kohle, welche mit Metallen in leitende Verbindung gesetzt werden sollen, vermeidet

man dadurch, dass man diese Theile in Wachs tränkt, welches von der Kohle aufgesogen wird, und ihre Capillarität gegen andere Flüssigkeiten aufhebt, ohne die Leitungsfähigkeit auf eine bemerkbare Weise zu schwächen.

Unter allen Apparaten, deren Form für eine Anwendung der Kohle geeignet ist, scheint die Taf. III Fig. 13 dargestellte den Vorzug zu verdienen: *aa* ist eine mit Salpetersäure angefüllte Glaszelle, 4 Zoll hoch und von angemessener Weite, *b* ein darin befindlicher hohler Kohlencylinder mit $1^1/_4$ bis 2 Linien dicker Wandung und $1^3/_4$ bis 2 Zoll innerem Durchmesser, *c* eine mit verdünnter Schwefelsäure angefüllte poröse Thonzelle, *d* ein in dieser Säure stehender amalgamirter Zinkcylinder, der durch den Zinkstreifen *e* mit der Kohle der nächsten Zelle in Verbindung steht. Diese Verbindung geschieht vermittelst eines senkrecht stehenden Fortsatzes der Kohle, über welchen man eine kleine Kappe von dünnem Platinbleche steckt, gegen die der vom Zinkcylinder ausgehende aufwärts gebogene Metallstreifen vermittelst einer aufgesteckten Klammer gepresst wird. Obgleich dieser Kohlenfortsatz kaum 1 bis 2 Linien dick ist, so gewährt er doch eine mehr als hinlängliche Festigkeit, um den Druck der Klammer ohne Abnutzung zu ertragen. Versieht man die Glaszellen mit einer aufgeschliffenen Glaskapsel, Taf. III Fig. 14, so hat man nur die Thonzellen und Zinkcylinder nach dem Gebrauche zu entfernen, und kann die Kohle sammt der Salpetersäure in den verschlossenen Glasgefässen aufbewahren.

Bunsen bediente sich ausserdem noch einer anderen Construction dieser Kohlenapparate, welche eine bereits ziemlich verbreitete Anwendung gefunden zu haben scheint, und die er hier um so weniger übergehen zu dürfen glaubt, als Poggendorff sie für wichtig genug gehalten hat, seine Ansichten darüber mitzutheilen. Ohne auf eine nähere Betrachtung dieser Ansichten, welche nur diesen Apparat speciell betreffen, und daher dem eigentlichen Gegenstande dieser Arbeit fern liegen, hier einzugehen, glaubt er, dass die vorliegende Mittheilung eine weitere Erörterung über diesen Gegenstand entbehrlich macht.

(Schluss folgt.)

Ueber den Schwefel in den Pflanzen, von A. Vogel.

Dass in vielen Pflanzen Spuren von Schwefel enthalten sind, ist von Planche, Creutzburg und vielen anderen Chemikern auf genügende Weise dargethan worden. Zu den Pflanzen, welche vorzugsweise als schwefelhaltige bekannt sind, gehört vor anderen die Gartenkresse.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass die Pflanzen im Stande sind, die Schwefelsäure aus den schwefelsauren Salzen des Bodens zu zersetzen, um sich daraus des Schwefels zu bemächtigen. Indessen hat V. Samen in einen Boden gesäet, welcher weder freien Schwefel noch schwefelsaure Salze enthielt, und dessenungeachtet war in diesen Pflanzen eine bedeutende Menge Schwefel vorhanden.

Der Boden bestand in gröblichem Pulver von weissem Glas. Vor der Anwendung wurde das Glas stark erhitzt, ohne es zu schmelzen, und dann mit vielem Wasser gewaschen, welches daraus keine schwefelsauren Salze aufgenommen hatte. In diesen Boden säete V. Kressensamen und erhielt denselben mit destillirtem Wasser feucht. Nachdem die jungen Pflanzen einige Zoll Höhe erreicht hatten, wurden sie mit der Wurzel ausgezogen; die weissen Wurzelfasern wurden alsdann von der Pflanze abgeschnitten und, nachdem sie gewaschen, zugleich mit der Pflanze schnell getrocknet. Beim Erhitzen der getrockneten Pflanzentheile in einer Retorte zeigte sich, dass nicht nur in den grünen Blättern und Stengeln, sondern auch in den weissen Wurzeln eine bedeutende Menge Schwefel enthalten war, was freilich auch mit den angewandten Samen der Fall ist; allein die in den Pflanzen enthaltene Quantität Schwefel ist bei weitem grösser als in den Samen.

Auch enthielt der ausgepresste Saft der auf dem bezeichneten Glaspulver gewachsenen Kressenpflanzen schwefelsaure Salze in nicht geringer Menge.

Vogel liess auch Kressensamen keimen in gröblich gestossenem Quarz und gepulvertem Flintglas, so wie in feiner, gut gewaschener Kieselerde, welche aus Kieselfluorsäure durch Wasser abgeschieden war. (In letzterer ging das Keimen viel schwächer von Statten, als in den beiden ersteren). Die auf solchen Boden gezogenen Pflanzen enthielten stets Schwefel und schwefelsaure Salze.

Um die Quantität des Schwefels in den Kressensamen, so wie in den daraus entstandenen Pflanzen annähernd zu bestimmen, machte Vogel noch folgende Versuche:

100 Gran Kressensamen wurden in einer Retorte allmälig bis zum Glühen derselben erhitzt, wobei die sich bildenden Gasarten in Kalilauge aufgefangen wurden. Die Kalilauge wurde alsdann mit essigsaurem Blei versetzt, bis sich kein Niederschlag mehr erzeugte. Der entstandene braune, gut ausgewaschene Niederschlag bestand aus Bleioxydhydrat, nebst kohlensaurem Blei, und aus schwarzem Schwefelblei. Die beiden ersteren wurden in verdünnter kochender Salpetersäure aufgelöst und es blieb nun Schwefelblei zurück, welches, mit vielem Wasser gewaschen, nach dem scharfen Austrocknen 0,95 Gran wog; diese entsprechen 0,129 Schwefel.

Um nun den Schwefel aus den Kressenpflanzen ebenfalls quantitativ zu bestimmen, untersuchte V. die aus 100 Gran Samen aufgegangenen Pflanzen. Sie wogen nach dem Austrocknen 2040 Gran, welche nach der bei den Samen angegebenen Schwefelbestimmungsmethode 15,1 Gran Schwefelblei gaben; diese entsprechen 2,03 Gran Schwefel.

Wie dieser Schwefelüberschuss in die Pflanze gekommen ist, kann sich der Verf. nicht erklären. *(Journ. für pr. Ch. XXV. p. 221—225).*

Kleinere Mittheilungen.

Das Blut durch Arsenik vergifteter Thiere. Gianelli wollte durch Versuche ermittelt haben, dass das Blut durch Arsenik vergifteter Hunde, Kaninchen u. s. w. stets kleine Vögel tödte, wenn es nur in kleinen Mengen von ihnen genossen wird, dass dagegen andere Gifte (Sublimat, Bleizucker, Kupfervitriol, Strychnin, Morphium u. s. w. wurden versucht) das Blut nicht in dem Grade vergiften, dass es solchen Vögeln schadet. Man solle also in einem Vergiftungsfalle allemal einige Tropfen Blut einem kleinen Vogel geben, um im Voraus zu erfahren, ob man es mit Arsenik zu thun habe. Orfila zeigt indess, dass erstens andere Gifte eben so gut ins Blut übergehen, wie das Arsenik, dass aber alle Gifte, natürlich manche mehr, andere weniger, nur auf ihrem Wege in die Organe durch das Blut gehen, daher weder gleich nach der Vergiftung, noch längere Zeit nachher darin in grösserer Menge vorhanden sein können; in dem einen Falle, weil sie noch nicht in das Blut gelangt sind, im andern, weil sie es schon wieder verlassen haben. Alle Versuche der Art haben daher etwas sehr Unzuverlässiges, wie zum Theil schon aus Gianelli's eigenen Resultaten hervorgeht, und am wenigsten würde darauf ein Erkennungsmittel gegründet werden können. Manche Gifte, z. B. Quecksilber, verschwinden so äusserst schnell wieder aus der Circulation, dass es noch nicht gelungen ist, sie im Blute selbst nachzuweisen und doch müssen sie darin gewesen sein, da sie sich später in der Substanz der Organe finden. *(Ann. d'Hyg. publ. XXVIII. p. 84 ff.).*

Hydrat des einfachen chroms. Bleioxyds. Wenn man nach Anthon die Auflösungen gleicher Aequivalente von Bleizucker und einfachem chroms. Kali in der Wärme mischt und den gelben Niederschlag auswäscht und trocknet, so ist er wasserfrei. Bewirkt man aber die Fällung bei gewöhnlicher Temp., so ist der Niederschlag etwas heller, reichlicher u. enthält nach dem Trocknen noch 5,2 p. c. oder 1 Aeq. Wasser. *(B. R. XXVI. pag. 129).*

Auswaschen der Niederschläge. Anthon bedient sich zu dieser Arbeit im Grossen, wenn es sich um schwer absetzende Niederschläge handelt, poröser Töpfe statt der Filtra. Jeder Töpfer kann solche leicht durch Zumischung pulverisirter Kohle zur Thonmasse herstellen. Oben und an den Handhaben werden sie glasirt. (*B. R. XXVI. p.* 130).

Wasserfreier Alkohol. Bei Darstellung desselben mittels Aetzkalk, räth Noelle, das Gemisch von 63 ℔. Aetzkalk und 18 Maass Alkohol von 80° Richt. vor Beginn der Destillation erst 1 — 2 Tage im verschlossenen Destillirapparate stehen zu lassen. Nur die ersten sechs übergehenden Unzen sind dann etwas verdünnt, alles Nachfolgende wasserfrei. Will man wenig verlieren, so ist zuletzt das Feuer sehr zu verstärken und daher der zinnerne Blasenhelm mit einem nassen Tuche bedeckt zu halten. Man erhält dann von 18 Maass Weingeist zu 80° 13½ M. Alkohol von 98—99°. Der Kalkgeruch wird durch Rectification über etwas Holzkohlenpulver und ein wenig Weinsäure leicht weggenommen. *(Arch. der Pharm. XXXI. S. 184).*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

30. November 1842. № 53.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Bunsen, über die Construction der Zinkkohle-Batterie (Schluss). (*Tafel III Fig.* 15—17.)

Die constante Batterie, auf welche sich diese Bemerkung bezieht, kommt der Grove'schen an Wirksamkeit vollkommen gleich, und zeichnet sich durch eine Einfachheit aus, welche es möglich macht, sie mit den allergeringfügigsten Hülfsmitteln herzustellen. Taf. III Fig. 15 stellt die Ansicht derselben dar: *a a* ist eine Glaszelle, zu der man ein gewöhnliches Trinkglas benutzen kann, *b b* ein amalgamirter Zinkcylinder, *d* ein im Mittelpunkte bis in die Nähe seines Bodens durchbohrter Kohlencylinder*, *e* ein konischer, auf die oben in Wachs getränkte Kohle** gesteckter Kupferring mit dickem Leitungsdraht, *f* eine Messingklammer, um den umgebogenen u. zu einer Fläche ausgeschlagenen Verbindungsdraht an dem Zinkcylinder der folgenden Zelle zu befestigen. Der Gebrauch des Apparates erfordert einige

* Uebersteigt die Höhe der Kohle 5 und ihr Durchmesser 2 Zoll, so wird die Form des Apparates unpractisch. Für grössere Ketten müssen daher mehrere kleine Kohlen zu Paaren von grösserer Oberfläche combinirt werden.

** Bunsen hat sich durch genaue Versuche überzeugt, dass das in den Poren der Kohle und an der Berührungsstelle des Kupferrings befindliche Wachs, welches die Kohle gegen Salpetersäure vollkommen undurchdringlich macht, nicht im Geringsten eine bemerkbare Schwächung der Stromstärke zur Folge hat, wenn die Kohle nicht mehr davon enthält als nöthig ist. Der Vorwurf der Unsauberkeit, welcher aus einer möglichen Berührung des Kupferrings mit der Salpetersäure hergenommen ist, trifft daher diesen Apparat nicht.

Vorsichtsmaassregeln, die unerlässlich sind, wenn man die Unbequemlichkeiten völlig vermeiden will, deren POGGENDORFF in seinen Bemerkungen über diesen Apparat besonders Erwähnung gethan hat. Vor Allem ist es nöthig, nachdem man die Kohle völlig mit Salpetersäure durchtränkt hat, den Ueberschuss der Säure dadurch wieder zu entfernen, dass man sie vermittelst einer auf die Oeffnung der Kohle gesteckten Glasröhre durch heftiges Einblasen möglichst auspresst (Taf. III Fig. 16). Bei späterem Gebrauche des Apparates presst man nur vor seiner jedesmaligen Zusammensetzung die im Innern der Kohle befindliche Säure auf ähnliche Weise nach der Oberfläche hin, indem man nach Bedarf eine kleine Quantität Säure in die Oeffnung nachgiesst. Die bei dieser Operation verloren gehende Säure beträgt nicht mehr, als die in den Thonzellen dieses Apparates zurückgehaltene. Die Säure in der Kohle ist daher keineswegs verloren, und ihr Verbrauch nicht grösser, als bei GROVE'S Batterie. Das Durchpressen der Flüssigkeit ist zwar lästig, aber gewiss nicht lästiger, als das Entleeren und Reinigen poröser Thonzellen. Die auf diese Art gefüllten Kohlen werden darauf so in die Zinkcylinder eingesenkt, dass keine Berührung zwischen beiden Statt findet, was am einfachsten durch ein in Wachs getränktes Bindfadenkreuz, oder, wenn man dieses für zu unsauber hält, durch einen geflochtenen Strang gesponnenen Glases bewerkstelligt wird, dessen zwischen der Kohle und dem Zink liegende Fäden nur einen höchst geringen Zwischenraum übrig lassen. Ist endlich die Verbindung der Paare durch die mit den Kupferringen versehenen Leitungsdrähte vermittelst der Klammer hergestellt, so hat man nur noch die Glaszellen mit verdünnter Schwefelsäure anzufüllen, um die Säule in Wirksamkeit zu setzen. Nach dem Gebrauche nimmt man den Apparat auseinander und bewahrt die Kohlen in den von Säure entleerten Glaszellen, oder, wenn man sich vor der Einwirkung entweichender salpetriger Dämpfe fürchtet, in einem mit einer abgeschliffenen Glasplatte bedeckten Gefässe auf. Es scheint, dass die Unsauberkeit, oder vielleicht besser, der Mangel an Eleganz bei diesem Apparate durch die Zweckmässigkeit und Einfachheit seiner Construction hinlänglich aufgewogen wird. Namentlich ist die Anwendung von Schrauben statt der ihren Zweck weit sicherer und einfacher erfüllenden Klammern bei Apparaten verwerflich, welche, wie dieser, der Einwirkung saurer Dämpfe ausgesetzt sind. Ueberziehen sich die metallenen Verbindungsstücke mit einer Oxydschicht, so reicht es hin, sie mit verdünnter Schwefelsäure abzureiben, um augenblicklich ihre ursprüngliche Reinheit wieder herzustellen. Die bei diesen Batterien gewählte Form scheint für kleinere Apparate die bequemste und einfachste zu sein. Für Ketten von grösseren Dimensionen eignet sie sich dagegen nicht, wegen der mit der Füllung grösserer Kohlen verbundenen Unbequemlichkeiten, und der Noth-

wendigkeit, die einmal in den Kohlen enthaltene Salpetersäure völlig aufzubrauchen, ohne dieselbe, wie bei der GROVE'schen Construction, jeden Augenblick durch andere von verschiedener Stärke ohne Verlust ersetzen zu können. Dieser Apparat erfordert überhaupt eine grössere Sorgfalt und Uebung in der Behandlung, als der GROVE'sche. Eben so ist derselbe, wo es darauf ankommt, zu jeder Zeit einen Strom von bestimmter Stärke zu erzeugen, wenn auch nicht unanwendbar, doch unpraktisch.

Die Kohle ersetzt das Platin nicht allein als negatives Glied in den Ketten, sondern eignet sich auch vorzüglich wegen ihrer chemischen Indifferenz zu elektrolytischen Apparaten. Geht man von dem Grundsatze aus, dass diese Apparate ihren Zweck um so vollkommener erfüllen, je grösser der durch sie erreichte elektrolytische Effect im Vergleiche zu dem Verbrauche der flüssigen und festen Elemente der Säule ist, so reicht eine einfache Betrachtung hin, die Bedingung festzustellen, welche bei ihrer Construction in Betracht kommt. Diese Betrachtung führt zu folgendem Satze:

Die für das Maximum der Stromstärke nöthige Plattenzahl verhält sich wie die Quadratwurzel aus dem Leitungswiderstande im Schliessungsbogen. Je geringer demnach der Leitungswiderstand einer zu elektrolysirenden Flüssigkeit, oder je grösser die in derselben sich möglichst nahe gerückten Polflächen sind, um so geringer wird die Anzahl der zu einer Säule combinirten Elemente sein müssen, um den grössten Effect zu erhalten. Man hat es daher in seiner Gewalt, durch Vergrösserung der Polflächen die Zahl der Kraftzellen auf den kleinsten Werth, d. h. auf zwei, zu reduciren, so dass auf zwei Atome in der Säule verbrauchten Zinks ein Atom Wasser in der Wirkungszelle zersetzt wird.

Um eine diesem Zwecke angemessene Vergrösserung der Polflächen bewerkstelligen zu können, bediente sich B. mehrerer mit einander verbundener Voltameter, von der Taf. III Fig. 17 dargestellten Form: *a a* ist ein mit Fuss versehener Glascylinder, welcher die zu elektrolysirende Flüssigkeit enthält; *b b* eine dreihalsige, unten offene Glasglocke, in Form einer WOULF'schen Flasche ohne Boden, *c c* ein als Polfläche dienender hohler, seitlich mehrfach durchlöcherter Kohlencylinder, dessen Höhlung unten etwas konisch zuläuft, *d* ein massiver Kohlencylinder, dessen Oberfläche als zweiter Pol dient. Derselbe ist in dem ersteren eingeklemmt, und von demselben durch zwei geflochtene Stränge gesponnenen Glases getrennt. Zur Befestigung dieser Kohlen in der dreihalsigen Glocke dienen drei kleine, nach innen gerichtete Hervorragungen am unteren Rande derselben, denen drei an der äusseren Wandung der Kohle befindliche Riefen entsprechen. Schiebt man die Kohle in die Glocke, während die erwähnten Hervorragungen den Riefen in der Kohle entsprechen, und dreht man dieselbe hierauf um 60°, so wird sie

von den Hervorragungen getragen, und lässt sich mit der Glocke aus dem Glascylinder herausheben; *e* und *e* sind zwei dicke kupferne Leitungsdrähte, welche von Glasröhren umschlossen sind, und unten in Kohlenspitzen endigen, welche in entsprechende Vertiefungen der Kohlencylinder passen. Man kann auch statt der Drähte in Glasröhren eingeschlossene, sehr feste, an ihrem mittleren Theile in Wachs getränkte Kohlenstäbchen* anwenden, und diese an ihrem hervorragenden Ende mit einem in die Kohlenmasse gebohrten Quecksilbernäpfchen versehen; *f* endlich ist ein Ableitungsrohr, um das entwickelte Gas aufzufangen. Verbindet man die entsprechenden Kohlen mehrerer solcher Apparate, so kann man leicht mehrere Quadratfuss grosser Polflächen herstellen**. *(Pogg. Ann. LV. S.* 265—276*).*

Voltameter zu getrennter Auffangung der Wasserbestandtheile, von Poggendorff.

(Tafel III. Fig. 18—20.*)*

Die Instrumente, deren man sich für gewöhnlich bedient, um die beiden Bestandtheile des zwischen den Polen einer Volta'schen Batterie zersetzten Wassers gesondert aufzufangen, haben anerkanntermaassen keine zweck-

---

* Diese lassen sich noch besser vermittelst einer groben Holzsäge aus der völlig trocknen metallischen Kohle der Gasretorten schneiden, und auf einem groben Sandstein eben schleifen.

** Poggendorff bemerkt hierzu, dass seine früheren Bemerkungen natürlicherweise nur den Kohlenbatterien galten, wie sie waren, nicht wie sie dereinst werden könnten. Dass jene in der That die hervorgehobenen Mängel besassen, davon haben die Klagen, die ihm mehrseitig von Physikern zugekommen sind, die triftigste Bestätigung geliefert. Anders verhält es sich nun mit den Batterien, welche Hr. Prof. B. so eben beschrieben hat. Die Construction derselben weicht in verschiedenen Punkten wesentlich von der früheren ab, und damit finden sich zugleich mehre der mit dieser verknüpften Nachtheile beseitigt. Auch sind die Kohlen von ungleich besserer Beschaffenheit als die früher selbst vom Marburger Laboratorium ausgegangenen. P. hat ihre Wirksamkeit als stromerregendes Element bisher noch nicht untersuchen können, zweifelt aber nicht, dass sie mit Hülfe von Thoncylindern gute Dienste leisten werden. Auch will er nicht in Abrede stellen, dass Batterien von sehr grossen Dimensionen aus solchen Kohlen, besonders wenn sie erst fabrikmässig bereitet würden, werden wohlfeiler darzustellen sein, als aus Platin (wiewohl auch darüber noch erst die Erfahrung entscheiden müsste, zumal jetzt vielleicht Aussicht da ist, Kupfer oder Eisen wohlfeil platiniren zu können); allein für kleine Apparate, wie sie zu eigentlich wissenschaftlichen Untersuchungen erforderlich und hinreichend sind, kann er selbst gegenwärtig den Kohlen keinen Vorzug vor dem Platin zugestehen.

mässige Einrichtung. Als Pole zur Entwicklung der Gase dienen nämlich ganz in der Regel blosse Dräthe von Platin, die entweder, oberhalb des Niveaus der Sperrflüssigkeit, in horizontale Seitenarme der Messröhren eingefügt sind, oder durch den Boden des diese Flüssigkeit enthaltenden Gefässes gehen, und so von unten in die Röhren treten. In beiden Fällen ist die Communication zwischen den Polen zum grossen Theil durch die Glaswände der Röhren unterbrochen, die Bahn des Stroms in der Flüssigkeit also sehr verlängert; und da überdiess die Pole nur eine kleine Oberfläche darbieten, so erleidet der Strom, wenn man nicht gerade eine Batterie von sehr vielen Plattenpaaren anwendet, eine ausserordentliche Schwächung, in Folge welcher denn auch nur eine sehr unbedeutende Menge Gas entwickelt wird.

Besser ist unstreitig eine Vorrichtung, die P. in London sah. Bei dieser sind die Pole, die als breite Platten einander in geringer Entfernung gegenüberstehen, nur getrennt durch eine Wand von thierischer Blase, welche einen allseitig geschlossenen, mit der Flüssigkeit gefüllten Glaskasten in zwei Zellen theilt, aus denen einerseits die Anknüpfungsdrähte der Pole herausreichen, und andererseits die entwickelten Gase durch gekrümmte Röhren in eine pneumatische Wanne hinabgehen, um daselbst in graduirten Gefässen aufgefangen zu werden. Dieses auf mächtige Batterien berechnete Instrument liefert allerdings eine bedeutende Menge von beiden Gasen; allein es ist von schwieriger und deshalb kostspieliger Construction, kann auch nicht bei alkalischen Flüssigkeiten angewandt werden, da diese die Blase auflösen würden.

Zu Construction eines zweckmässigen Apparates bieten sich zwei Hülfsmittel dar: einmal die Porosität des unglasurten Steinguts, welche in den letzten Jahren zur Construction der Volta'schen Batterien mit zwei Flüssigkeiten eine so häufige Anwendung gefunden hat; und dann die bisher noch nicht beachtete oder benutzte Eigenschaft der Drahtnetze und anderer Gewebe, unter Flüssigkeiten für Gase in bedeutendem Grade undurchdringlich zu sein.

Die Anwendungsweise dieser Hülfsmittel ist etwas verschieden, je nachdem man blos einige hundert Kubikcentimeter der Gase zu genaueren messenden Untersuchungen aufzufangen beabsichtigt, oder zu anderen Zwecken vielleicht eben so viele Kubikzolle oder Kubikfusse sammeln will.

Zu dem ersten Zwecke hält P. die beiden in Fig. 18 u. 19 Taf. III abgebildeten Vorrichtungen für die besten, da sie die einfachsten sind, und überdiess zu verschiedenen Versuchen gebraucht werden können.

In Fig. 18 stellen ab, $a'\ b'$ getheilte Glasröhren vor, die eine, zur Auffangung des Wasserstoffgases bestimmte, von doppelt so grossem Querschnitte als die andere; beide münden unten in poröse Thoncylinder $b\ c$, $b'\ c'$,

von 3 Zoll Höhe, die durch Gips auf dem Glase festgekittet sind. In diesen Thoncylindern befinden sich die S-förmig gekrümmten Platinplatten *f*, *f'*, von 2 Zoll Länge und 1 Zoll Breite, versehen eine jede mit einem angelötheten Platindraht, der durch eine verkorkte Oeffnung seitwärts zur Röhre heraustritt, um daran mittels der vom Verf. früher beschriebenen Klemmen die Batterie anknüpfen zu können. Die punktirte Linie *NN* stellt das Niveau der Flüssigkeit dar, in welche die Thoncylinder untergetaucht werden.

Die Füllung dieser Voltameter geschieht auf die gewöhnliche Art, indem man das Ende *a* nach unten hält, bis zum oberen Rande *c* vollgiesst, ein Scheibchen von Tafelkautschuk oder angefeuchteter Pappe darauf legt (welches bei der Dünnheit des Thonrandes besser schliesst, als eine matte Glastafel, die man sonst gewöhnlich anwendet), umkehrt und unter der Flüssigkeit den Verschluss entfernt. Bei dem Versuche werden die Röhren durch ein Holzgestell mit doppelter Zwinge gehalten, bis zur Berührung der Thoncylinder aneinander gebracht (was bei des Verf. Exemplare schon durch die Form der haltenden Doppelzwinge bedingt wird) und so gedreht, dass die Platten ihre breiten Seiten einander zukehren.

Ein Voltameter dieser Art giebt eine ansehnliche Gasmenge mehr als eins der gewöhnlichen, indess natürlich nicht so viel, als *ceteris paribus* ein solches Instrument, worin beide Gase gemeinschaftlich aufgefangen werden, da darin die Platten einander gewöhnlich weit näher stehen. Man kann übrigens auch bei dem eben beschriebenen Instrumente eine grössere Nähe der Platten erreichen, wenn man statt der Thoncylinder platte Thonkasten nimmt, wobei sich, wie leicht zu erachten, den Platten zugleich jede beliebige Grösse geben lässt.

Statt der Thongefässe kann man mit gleichem Vortheil ein Futteral von Drahtnetz, Haartuch oder Leinwand anwenden, da alle dergleichen Gewebe unter einer Flüssigkeit die Gase vollständig zurückhalten; indess ist klar, dass die Füllung der Röhren alsdann nicht auf die gewöhnliche Weise geschehen kann. Vielmehr müssen dann die Röhren oben mit einem Hahne versehen sein (Fig. 19), und nachdem sie bis zur Linie *NN* in die Flüssigkeit getaucht worden, durch Aufsaugen mit dieser gefüllt werden. Damit man dabei nichts von der Flüssigkeit in den Mund bekomme, muss oberhalb des Hahns eine kugelförmige Erweiterung *k* angebracht sein. Diese Construction ist allerdings etwas zusammengesetzter als die vorher beschriebene; allein die Füllung geschieht auch dafür mit grösserer Bequemlichkeit. Man hat bei einem zweiten Versuche nichts von dem bei dem ersten aufgefangenen Wasserstoffe zu besorgen, da er sich vor der neuen Füllung herausblasen lässt.

Zur getrennten Auffangung sehr grosser Mengen der Gase empfiehlt P.

den Apparat Fig. 20 Taf. III. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus einem porösen Thonkasten von parallelepipedischer Gestalt *abcd*, 6 Par. Zoll lang, 6 hoch und 2 breit, der seiner Länge nach durch eine dünne Thonwand, *efg*, in zwei Zellen getheilt wird, unten ganz offen ist, und oben für jede Zelle zwei Durchbohrungen besitzt, die eine, um den Stiel der Polplatte *p* oder *n* durchzulassen, die andere, um die gekrümmte Entbindungsröhre *o* oder *h* aufzunehmen. Die Polplatten *ww*, *w'w'* haben ganz die Grösse, welche die Zellen zulassen, und ihre Stiele sind von Glasröhren umschlossen, die mittels Korkstöpsel in den genannten Oeffnungen befestigt sind. Dieser Kasten wird als Gasometer in eine parallelepipedische Wanne von glasurtem Steingut gestellt, die solche Höhe hat, dass man ersteren einen bis zwei Zoll hoch mit der Flüssigkeit bedecken kann. Die gekrümmten Entbindungsröhren führen in eine pneumatische Wanne, wo die Auffangung der entwickelten Gase in gewöhnlicher Weise geschieht.

Der Gebrauch dieses Voltameters bedarf keiner Erläuterung. *(Pogg. Ann. LV. S.* 277—281*)*.

Zersetzung des ölbildenden Gases durch glühende Metalle, von Marchand.

Der Verf. leitete aus Alkohol bereitetes, durch conc. Schwefelsäure und Kalkmilch gereinigtes, durch Aetzkali getrocknetes ölbildendes Gas, welches ganz frei von Kohlenoxydgas war, durch eine hellrothglühende, mit Porzellanstückchen erfüllte Röhre und das austretende Gas über glühendes Kupferoxyd, womit ein Chlorcalcium- und Kaliapparat in Verbindung gesetzt war. — In vier Versuchen waren in dem aus der glühenden Röhre entweichenden Gase auf 100 C. enthalten: 17,236; 18,765; 21,158; 27,251 H.

In einem zweiten Versuche enthielt die weissglühende Röhre Kupferdraht; jetzt enthielt das entweichende Gas auf 100 C. 20,771 H, war also fast reines Sumpfgas. Erhielt man die Röhren längere Zeit in starker Weissglühhitze, so verschwand der Kohlenstoff aus dem Gase fast völlig und man kann also durch Behandlung mit weissglühenden Metallen das ölbildende Gas in der That in seine Bestandtheile zerlegen.

Da schon das Sumpfgas bedeutend leichter ist, als ölbildendes Gas, so kann man sich ein für die Aeronautik brauchbares Gemenge von Sumpfgas und Wasserstoffgas an Orten, die Gasbeleuchtung haben, sehr leicht dadurch verschaffen, dass man das Leuchtgas durch starkglühende, mit Drähten und Nägeln erfüllte Röhren leitet. Das Berliner Leuchtgas, dessen spec. Gew.

= 0,43, gab in einem Versuche ein Gas von 0,212, bei stärkerem Glühen von 0,172.

Eine solche Zerlegung, nicht allein des ölbildenden Gases, sondern auch der anderen Destillationsproducte der Steinkohle geht z. Th. schon in den Gasretorten vor sich und veranlasst die Abscheidung eines immer dicker werdenden, lockern Kohlenüberzuges und einer bis zu Zerstörung der Wände fortschreitenden Carbonisirung der eisernen Retortenwände. — Dieser Kohlenüberzug ist an den Wänden am dichtesten = 2,536 und nimmt nach innen zu bis 1,723 ab. Die dichteste Varietät stimmt ganz mit dem Graphit überein; zwei Analysen gaben 98,38 C und 1,72 Fe, und 99,8 C, 0,2 Fe; von Wasserstoff war keine Spur vorhanden. — Einige Versuche mit dieser festen Kohle zeigten, dass sie in thermoelektrischer Beziehung zwischen Wismuth und Antimon inne stehe.

Die Bildung dieser Kohle in den Gasretorten findet namentlich dort Statt, wo die Temperatur der Retorten eine unverhältnissmässig hohe ist. Die Retorten leiden dadurch natürlich ausserordentlich, und ausserdem wird die Güte des Productes beeinträchtigt. Die hohe Temperatur hat ausserdem noch einige Nachtheile. Besonders wird dadurch der Angriff der Retorten durch die Steinkohlen während der Vercoakung vermehrt, was jedoch in einigen Anstalten durch das Einlegen der Steinkohlen in Drahtkörbe, in welchen dann die ausgeglühten Coaks herausgezogen werden, vermieden wird. Die Anwendung dieser Körbe hat noch den Vortheil, dass die Operation des Entleerens und Füllens der Retorten schneller geschehen kann und auf diese Weise ein nicht ganz unbeträchtlieher Verlust an Gas vermieden wird. Die niedrigere Temperatur der Retorten hat jedoch einen andern Nachtheil. Der gebildete Theer nämlich condensirt sich namentlich oben an den etwas kühleren Theilen der Retorte, tropft von dort herab und bildet jetzt eine sogenannte Glanzkohle, welche die Coaks bedeckt, zusammenkittet, die Retorten sehr angreift und selbst sehr verstopft. Um diesen Uebelstand zu umgehen, wird in einigen Fabriken, z. B. den von Leipzig und Dresden, in die Retorten eine Art von eisernem Bock gesetzt, dessen höchster Theil nach vorn gerichtet ist. Auf diesen fällt der Theer herab, fliesst nach hinten, verkohlt da ziemlich langsam und liefert, ohne beträchtlichen Kohlenabsatz, selbst noch eine Menge Leuchtgas. Die Bildung dieses Theers bedingt die Erzeugung eines ganz eigenthümlichen Graphits, welcher nicht, wie der oben beschriebene, aus leicht erkennbaren horizontalen Schichten besteht, sondern durch das wiederholte Auftropfen auf eine Stelle concentrische Schichten zeigt, so dass die Kohle beim Durchschlagen ganz wie eine Holzkohle erscheint, und wie diese Jahrringen ähnliche Streifen erkennen lässt.

Diese Kohlemassen, welche die Gasfabriken so häufig zeigen, finden

wir bei jeder Verkohlung, welche in Cylindern vorgenommen worden, und die Holzverkohlung, die Behufs der Schiesspulverfabrikation ausgeführt wird, zeigt gleichfalls diese Erscheinung. In der Pulverfabrik zu Spandau findet dieser Uebelstand in sehr geringem Maasse Statt. Es ist diess die sogenannte Glanzkohle, welche sich bildet, indem der Theer an den Wänden der Retorte auf das heisse, halb oder ganz verkohlte Holz tropft, die Poren desselben durchdringt, nun selbst verkohlt und den Stücken eine glänzende, gleichsam lackirte Oberfläche giebt; die Bildung dieser Glanzkohle beträgt in oben erwähnter Fabrik noch bei weitem kein halbes Procent; andere Pulverfabrikanten klagen, dass sie zuweilen bis zu 5 pCt. stiege. Die Kohle ist nicht porös, hart und schwer verbrennlich, wird daher in der preussischen Artillerie sorgfältig ausgemerzt. Bei der Bereitung der Coaks finden sich zuweilen, ausser den genannten Graphitbildungen, noch andere Massen, welche den von Deegen beschriebenen Holzkohlenfasern sehr ähnlich sind. Es sind schwarze, sehr feine haarähnliche Fäden, welche an einzelnen Stellen der Coaks in grosser Menge sich ausbreiten.

Die Zersetzung, welche die Kohlenwasserstoffarten durch glühende Oberflächen erleiden, beschränkt sich auf Kohleabscheidung, wenn die Fläche durch eine Substanz gebildet wird, welche nicht im Stande ist, sich mit der Kohle chemisch zu vereinigen; daher findet bei Glas und Porzellan keine andere Reaction Statt. Anders ist es bei den Metallen, und namentlich denen, welche eine Neigung besitzen, sich mit Kohle zu vereinigen. Das Eisen gehört namentlich dazu, und es wurde schon angeführt, dass dasselbe sich in den Gasretorten fast völlig in pulveriges Kohleneisen umwandelt. An einigen Stellen fand M. die Retorten in zwei und mehrere Blätter getheilt, welche horizontal auf einander lagen. Beim Aufbrechen der dadurch gebildeten kleinen Höhlungen fand sich, dass auf der untern Seite sich kleine krystallähnliche Warzen mit spiegelnden, aber unebenen Flächen angesetzt hatten, welche aus Kohleneisen bestanden, und zwar auf 86 Theile Eisen 14 Th. Kohle enthielten. M'Intosh hat bekanntlich die Eigenschaft des ölbildenden Gases, durch Eisen in Wasserstoff und Kohle zerlegt zu werden, angewandt, um aus dem weichen Eisen Stahl zu erhalten. Natürlich muss dabei jede Einmengung von Schwefel sehr sorgfältig vermieden werden.

Von den übrigen Metallen wurde noch bei einigen die Einwirkung derselben in der Glühhitze auf das ölbildende Gas untersucht, und zwar beim Kupfer, Platin, Palladium und Nickel.

Das Kupfer zeigt schon bei geringer Glühhitze im Strome des ölbildenden Gases ein besonderes Verhalten. Der blanke Kupferdraht von $1\frac{1}{2}$ Mm. Dicke wurde blind und überzog sich mit einer sehr dünnen Schicht einer

schwärzlichen Substanz, welche zwar durch Reiben zu entfernen, jedoch mit selbst sehr genauen Instrumenten nicht zu messen war. Diess war um so erklärlicher, da da das Gewicht von 25,628 Gr. dabei nur auf 25,630 Gr. gestiegen war. Dennoch zeigte das Kupfer eine sehr wesentliche Veränderung in der Aggregation. Die rothe Farbe des Kupfers war verschwunden, und in eine röthlichweise umgewandelt, der Bruch war körnig, fast krystallinisch zu nennen, und besonders war das Metall so spröde und leicht zerbrechlich, das man den Draht mit Vorsicht aus der Röhre herausnehmen musste, um ihn dabei nicht gänzlich zu zertrümmern. Die zerbrochenen Stückchen liessen sich in der Hand leicht zu einem feinen Pulver zerreiben, genug, die Cohäsion des Metalles war fast aufgehoben. Die chemische Veränderung konnte nur höchst unbedeutend sein, nach der geringen Gewichtszunahme, desto grösser war die mechanische. Auffallend ist, dass eine blosse Glühhitze diess auf kaum eine irgend ähnliche Weise hervorzubringen im Stande ist. Das Gas war übrigens rein von Schwefel. Bei Kupferdrähten, welche 2, 3 und 5 Mm. dick waren, traten dieselben Veränderungen, wiewohl erst nach längerem Glühen, ein, aber auch mit sehr unbeträchtlicher Gewichtszunahme.

Dieser Versuch wurde nun in der Weise modificirt, dass anstatt des Kupferdrahtes ein pulverförmiges, durch Reduction von Kupferoxyd mittels Wasserstoffgas erhaltenes metallisches Kupfer angewandt wurde. Dieses war nach einiger Zeit oberflächlich mit einer schwarzen Decke überkleidet, welche an der Seite, von welcher der Gasstrom herkam, eine mehrere Linien betragende Dicke erreicht hatte, während an der entgegengesetzten Seite dieselbe nur sehr gering war. Als sie von dem zusammengesinterten Metalle mit einem Pinsel sorgfältig entfernt war, erschien dieses noch sehr glänzend an den Stellen, welche vorher mit dem Polirstahle zusammengedrückt waren; doch zeigten sich einige grössere Körner so spröde, dass sie in einem Achatmörser sich mit Leichtigkeit pulverisiren liessen.

Das schwarze, sehr leichte und lockere Pulver hatte ganz das Ansehen von reiner ausgeschiedener Kohle, hinterliess jedoch beim Verbrennen stets eine Quantität von Kupferoxyd, dessen Menge sehr nach Höhe oder Tiefe wechselte, aus welcher die Substanz entnommen war. Je näher dem Kupfer, desto mehr Kupferoxyd war darin enthalten. M. fand bei einem Versuche in der obersten, von dem Kupfer entferntesten Schicht, dass 100 Th. der Substanz 5 Th. Kupferoxyd hinterliessen, also 4 pCt. metallisches Kupfer enthielten. In einem andern Versuche hinterliessen 100 Theile der obersten Schicht nur 3 Th. Kupferoxyd; sie enthielten also nur 2,4 pCt. metallisches Kupfer. Dagegen fand M. in 100 Theilen des unmittelbar auf dem Metalle abgesetzten schwarzen Pulvers in dem ersten Falle 15 Th. Kupferoxyd oder

12 Th. metallisches Kupfer, und im zweiten 12,5 Th. Kupferoxyd oder 10 Theile metallisches Kupfer. M. suchte durch anhaltendes Glühen eine constante chemische Verbindung hervorzubringen, jedoch gelang diess nicht.

Dass hier das Kupfer sich entfernt von dem Metalle mit der Kohle verbunden hat, zeigt eine der Cementation gerade entgegengesetzte Erscheinung. Offenbar nimmt die zuerst niedergeschlagene Kohle Kupfer auf, darüber schlägt sich von Neuem Kohle nieder, diese entzieht dem darunter liegenden Kohlenkupfer dieser Metall, während dafür die darunter liegende Schicht sich mit dem Metalle von Neuem verbindet, und so fort, bis selbst die mehrere Linien entfernte Kohlenschicht Metall zugeführt bekommen hat. Eine ganz ähnliche Erscheinung finden wir bei den meisten anderen Metallen. So auch bei dem Eisen. Eisenblech, welches z. B. zu tief in die Spiritusflamme hineinreicht, so dass sich Russ an demselben ausscheidet, bildet in diesem Russ Kohleneisen, welches, wenn der Luftzutritt ungehindert ist, sehr bald verbrennt und baumförmige Vegetationen von Eisenoxyd hinterlässt. Auch hier geht eine solche umgekehrte Cementation vor sich.

Die Bildung des Kohlenkupfers, dessen Existenz von einigen Chemikern bezweifelt wird, und gerade seine Bildung auf diesem Wege durch metallisches Kupfer und ölbildendes Gas hat einiges Interesse für die analytische Chemie; nämlich die Analyse organischer Verbindungen durch Kupferoxyd. Hierbei ist es in der That möglich, wie auch Dumas annimmt, dass, wenn ein Theil des Kupferoxyds in metallisches Kupfer verwandelt worden ist, die durch die Erhitzung der organischen Substanz gebildeten flüchtigen Kohlenwasserstoffe, oder wohl gar die unveränderten verflüchtigten Verbindungen auf gleiche Weise zerlegt werden, wie das ölbildende Gas, und durch Bildung von Kohlenkupfer ein nicht zu reparirender Verlust an Kohlenstoff entsteht.

Auch das Nickel bedeckt sich im gepulverten Zustande mit einer Kohlendecke, welche in der obersten Schicht zwischen 2 und 4 pCt. metallisches Nickel enthielt. Nickeldraht wurde gleichfalls spröde, schien aber für den Magnetismus empfänglicher zu werden, als er vorher war; möglich, dass man dieses Mittel anwenden könnte, um die Nickelstäbe geeigneter zu Magneten und Nadeln zu machen.

Dass sich das Platin, wie das Palladium, mit Kohle verbinden kann, wenn Kohlenwasserstoffgase an seiner glühenden Fläche hinstreichen, haben die Chemiker oft an den Platintiegeln erfahren, welche in die Spiritusflamme einer Lampe zu tief eingehängt sind, so dass der Luftzutritt beschränkt und Kohle unverbrannt ausgeschieden wird. Dieselbe Beobachtung kann man leicht beim Palladium machen. Es ist hier indessen nicht die ausgeschiedene Kohle, welche sich mit dem Platin vereinigt, sondern es ist

vielmehr der unverbrannte Kohlenwasserstoff, welcher zerlegt wird, indem er mit der glühenden Metallfläche in Berührung kommt, und dessen Kohle sich im *status nascens* mit dem Metalle vereinigt. Man findet, dass manche Platingefässe besonders dazu geneigt sind, und es mag vielleicht eine gewisse Verunreinigung des Metalles nicht ohne Einfluss sein, obwohl M. auch bemerkt hat, dass die Form des Gefässes zuweilen dazu beizutragen scheint.

Es wachsen in diesen Fällen schwarze Vegetationen von Kohlenplatin aus dem Gefässe hervor, welche bei freiem Luftzutritte sehr bald zu Platinschwamm verbrennen. An den Stellen, welche einmal diese üble Erscheinung gezeigt haben, pflegt sich dieselbe oft zu wiederholen. Zuweilen hilft es, solche rauhe Stellen mit dem Polirstahle wiederum zu glätten.

M. leitete einen Strom von ölbildendem Gase durch eine stark glühende Porzellanröhre, in welcher sich ein spiralförmig gewundener Draht von Platin von 1/4 Mm. Dicke befand. Derselbe bedeckte sich, ähnlich wie der starke Kupferdraht, mit einer dünnen schwarzen Schicht, welche sich schwer abwischen liess, aus Kohlenplatin bestand, und den früher blanken Draht jetzt völlig zerfressen hinterliess, als wenn derselbe in Königswasser gelegen hätte. Ein dünner Draht von 1/15 Mm. Durchmesser, gleichfalls zu einer Spirale gewunden und einer starken Hitze ausgesetzt, bedeckte sich schnell mit einer dichten Kohlenschicht, welche jetzt, als die Reaction einmal begonnen hatte, erstaunlich schnell wuchs und eine ganz lockere, aber wenigstens 30mal so dicke Schicht von Kohlenplatin bildete. Dieses verstopfte endlich fast die ganze Porzellanröhre, so dass der Gasstrom die Masse vorschleuderte. An der Luft verbrannte die Masse sehr leicht und hinterliess 11,5 pCt. Platin in Form eines ungemein feinen und zarten grauen Schwammes, welcher an chemischer Wirksamkeit den gewöhnlichen Platinschwamm bei Weitem übertraf. *(J. f. pr. Chem. XXVI. S. 478—491).*

Ueber die Verbindung des Harnstoffs mit den Wasserstoffsäuren, von Erdmann.

Bekanntlich hat Regnault gefunden, dass die Verbindungen des Harnstoffes mit den Sauerstoffsäuren, namentlich der salpetersaure und oxalsaure Harnstoff, welche man früher für wasserfrei hielt, stets 1 At. Wasser enthalten und in dieser Hinsicht den entsprechenden Salzen der organischen Basen gleichen. Dieses Verhalten würde die Ansicht, dass das Basische des Harnstoffes Ammoniak sei, sehr unterstützen, wenn sich andrerseits zeigte, dass die Wasserstoffsäuren sich ohne Hinzutreten von Wasser mit

dem Harnstoffe verbinden liessen. Zur Hervorbringung von Verbindungen des Harnstoffes mit Wasserstoffsäuren schien der einfachste Weg zu sein, den oxalsauren Harnstoff durch Chlorcalcium oder Cyancalcium zu zersetzen, wobei man oxalsauren Kalk und die Verbindung des Harnstoffes mit Chlorwasserstoffsäure oder Cyanwasserstoffsäure erhalten sollte. Indessen gelingt die Darstellung von chlorwasserstoffsaurem und cyanwasserstoffsaurem Harnstoffe auf diese Weise nicht. Man erhält beim Ausfällen einer Lösung von Chlorcalcium durch oxalsauren Harnstoff, oder umgekehrt, eine sehr saure Flüssigkeit, in welcher Harnstoff und Salzsäure unverbunden sind; beim Abdampfen entwickelt sich Salzsäure und es krystallisirt, wenn die Flüssigkeit auf ein sehr kleines Volumen reducirt worden ist, etwas freier Harnstoff und Salmiak. Bei Cyanwasserstoffsäure zeigt sich ein ähnliches Verhalten, die Flüssigkeit entwickelt Blausäure und wird vollständig zersetzt.

Unterdessen hat HAGEN, zufolge einer Bemerkung von LIEBIG in dem Handwörterbuche der Chemie*, gefunden, dass sich der Harnstoff trocken direct mit chlorwasserstoffsaurem Gase verbindet. E. hat HAGEN'S Versuch, um das quantitative Verhältniss zu erfahren, in welchem der Harnstoff sich mit dem trocknen salzsauren Gase verbindet, durch Hrn. KRUTZSCH wiederholen lassen, wobei sich folgende Resultate ergaben:

Der Harnstoff beginnt beim Einwirken des durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneten salzsauren Gases, während dieses lebhaft absorbirt wird, zu schmelzen. Unterstützt man die Einwirkung durch Eintauchen des Absorptionsapparates (wozu sehr gut der walzenförmige LIEBIG'sche Trockenapparat dient, den man etwas schief stellt) in ein Wasserbad, so gelingt die vollständige Sättigung ziemlich leicht. Die Verbindung stellt, so lange sie warm ist, eine blassgelbe öläbnliche Flüssigkeit dar, aus welcher man, nachdem die Absorption aufgehört hat, das übesschüssige salzsaure Gas durch einen Strom atmosphär. trockner Luft austreiben kann. Nach dem Erkalten erstarrt der salzsaure Harnstoff unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu einer blätterig und strahlig krystallinischen weissen harten Masse. Der Harnstoff hatte dabei 37,2 — 37,5 p. c. Salzsäure aufgenommen.

Die Verbindung ist also nach der Formel $C_2 H_8 N_4 O_2 +$ ꞒĦ zusammengesetzt, welche 37,61 Salzsäure fordert.

Die Verwandtschaft des Harnstoffes zur Salzsäure ist indessen nur sehr gering. An der Luft wird der salzsaure Harnstoff sogleich feucht und zerfliesst zu einer sehr sauren Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure abdunstet. Von Wasser wird er sogleich in freie Salzsäure und Harnstoff zersetzt. In siedendem absolutem Alkohol löst er sich, wie es scheint, unverändert, die

* Art. Organische Basen.

Flüssigkeit zeigte keinen Aethergeruch. Nach dem Erkalten erschienen einige Krystalle in der Flüssigkeit, die aber nicht salzsaurer Harnstoff, sondern Salmiak waren. Salpetersäure, in die weingeistige Auflösung gebracht, gab sogleich die reichlichste Fällung von salpetersaurem Harnstoffe. (*J. f. pr. Chem. XXV. p.* 506—508).

Reinigung des Zinkvitriols, nach Artus.

Am besten geschieht die Abscheidung des Eisens aus dem käuflichen Zinkvitriole auf folgende Weise, dass man, nachdem man den Kupfer-, Blei- und Cadmiumgehalt durch Digestion mit metallischem Zink entfernt und die Salzlösung von den ausgeschiedenen Metallen abfiltrirt hat, zur Krystallisation verdampft, die zuvor getrockneten Krystalle fein zerreibt, mit 2 p. C. ebenfalls fein gepulverten Salpeters auf das Innigste vermischt, in einen Schmelztiegel giebt, mit Kohle umgiebt, und so lange unter beständigem Umrühren mit einem Porzellan- oder Glasspatel gelinde erhitzt, bis die Masse ziemlich trocken erscheint, worauf sie noch einige Minuten lang erhitzt wird. Enthielt nun der Zinkvitriol Eisen, so erscheint er je nach dem Eisengehalte des fraglichen Eisenvitriols durch diese Behandlung gelblich bis gelbröthlich, indem bei diesem Erhitzen der Salpeter zersetzt, das Eisen, welches sich in dem Vitriole im oxydulirten Zustande befindet, auf Kosten des frei gewordenen Sauerstoffes der Salpetersäure höher oxydirt und so in Eisenoxyd verwandelt wird.

Wird hierauf die geschmolzene und erhitzte Masse mit Wasser übergossen und erhitzt, so löst sich das schwefelsaure Zinkoxyd auf, das Eisen dagegen bleibt als Eisenoxyd zurück, von welchem es abfiltrirt wird. Enthält endlich noch der fragliche Vitriol Spuren von Mangan, so setzt man in der oben angezeigten Weise etwas Kohle zu, lässt die Flüssigkeit ein- bis zweimal aufwallen, filtrirt und verdampft zur Krystallisation, oder verdünnt die Lösung zur Bereitung des *Zincum oxydatum album* mit der nöthigen Menge Wasser, vermischt die Lösung so lange mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, als noch ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd erfolgt, süsst aus, trocknet und glüht ihn so lange, bis sich eine kleine Probe in Säuren ohne Aufbrausen auflöst. Der so gereinigte Zinkvitriol, so wie auch das aus demselben bereitete Zinkoxyd, wurde wiederholt geprüft und für chemisch rein befunden. (*Journ. für prakt. Chemie. XXV. p.* 508—510).

Einige Versuche über die Verbrennung im luftverdünnten Raume, von Hearder.

Des Verf. Versuche bezogen sich auf die Veränderung und Verhinderung des Verbrennungsprocesses durch verminderten Druck. Verschiedene Gemenge von chlorsaurem Kali mit Hutzucker, Schwefel, Arsenik, schwarzem Schwefelantimon u. s. w. wurden nach einander unter die Glocke der Luftpumpe gebracht, sammt einem kleinen Gefässe mit Schwefelsäure. Die Glocke wurde entleert, und mittels eines durch den Obertheil beweglichen Metalldrahtes wurde ein Garnbündelchen zuerst in die Schwefelsäure getaucht und dann damit das Gemenge von chlorsaurem Kali berührt, doch in keinem Falle konnte eine Verbrennung erzielt werden. Eine kleine Effervescenz und im Finstern sehr schöne Lichtfunken wurden jedoch wahrgenommen. Das Experiment wurde umgekehrt, indem man das Gemenge in die Säure schüttete, aber auch ohne Verbrennung.

In ein Champagnerglas wurde ungefähr 1 Unze Salpetersäure gegossen, dann einige Gran chlorsaures Kali und Phosphor hineingeworfen; in wenigen Secunden erzeugten sich glänzende Lichtblitze unter der Säure; setzte man aber das Glas unter die Glocke und leerte diese aus, so hörte das Leuchten nach wenigen Pumpenzügen auf. Bei erneuertem Luftzutritte trat das Leuchten wieder hervor, und so umgekehrt. Um die Experimente mannichfaltiger zu machen, unternahm es Hearder, ein Stück Platindraht durch eine starke galvanische Batterie in heftigem Glühen zu erhalten. Dieser wurde nach Entleerung der Glocke mit Schiesspulver in Berührung gebracht, ohne dass dieses sich entzündete. Die Theile, die den Draht berührten, schmolzen und hefteten sich an ihn an, und man sah, dass sie beim Rothglühen des Drahtes kochten und allmälig verdampften. Während dieses Vorganges fiel ein dicker brauner Rauch auf den Boden des Recipienten. Darnach wurde Luft hinzugelassen, und sobald das Barometer einen halben Atmosphärendruck anzeigte, entzündete sich das Pulver mit einem hellen Scheine. Das Experiment wurde wiederholt, aber Stickstoff wurde statt der atmosphärischen Luft hineingelassen, und die Entzündung fand Statt, als $^1/_4$ von der Capacität des Recipienten hineingelassen war. Ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Arsenik verbrannte, wenn das Quecksilber 2 Zoll gefallen war. Chlorsaures Kali und Schwefelantimon forderten eine viel grössere Luftmenge, um zu verbrennen. Welche brennbaren Gemenge man auch anwandte, die Verbrennung geschah stets mit einer viel geringern Quantität Stickstoff als Luft. Bei den Versuchen mit Antimon und Arsenik wurde Eisendraht statt des Platins angewandt, da letzteres durch die Verbrennung jener Körper jedesmal zerstört wurde. Hearder meint, dass die so beob-

achtete Wirkung daher entsteht, dass die gebildeten Gase im Augenblicke ihrer Entstehung so verdünnt sind, dass sie sich im ganzen Recipienten verbreiten müssen, wodurch ihrer concentrirten Einwirkung auf die anderen Ingredienzen vorgebeugt wird. *(J. f pr. Chem. XXVI. S. 253—254).*

Kleinere Mittheilung.

Chinin im Harne, in den Excrementen, im Schweisse u. Blute. LANDERER hat früher schon gezeigt, dass sich das Chinin im Schweisse u. in den Excrementen wiederfindet. Er hat es jetzt bei Untersuchung eines Harnes sowohl in der Harnflüssigkeit als besonders in dem gelblichrothen, sonst aus phosphors. und harns. Kalk und kohlens. Ammoniak bestehenden Sedimente wieder gefunden. — Er untersuchte auch das Blut zweier Wechselfieberkranken, welches wegen entzündlicher Complicationen weggelassen worden war. Das Blutserum schmeckte deutlich bitter und wenn man es abdampfte, den Rückstand mit säuerlichem Wasser digerirte und den Auszug durch Ammoniak fällte, erhielt man Chinin. (*B. R. XXV. p.* 243—245).

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

3. December 1842. №. 54.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Peligot, über das Uran.

Wir haben zwar die Hauptresultate dieser wichtigen Arbeit bereits mitgetheilt, indessen macht es die seitdem erschienene ausführliche Abhandlung des Verf. doch nöthig, manche interessante Details nachzutragen.

Bei Darstellung seiner Präparate ging der Verf. stets von dem aus der Pechblende dargestellten salpeters. Salze aus. Er bereitete sich dasselbe so, dass er die durch Schlämmen von einem grossen Theile der thonigen Gangart befreite Pechblende in Salpetersäure auflöste, die Lösung zur Trockne verdampfte, den Rückstand mit W. behandelte, wobei ein ziegelrothes Gemenge von schwefels. Bleioxyd, Eisenoxyd und arseniks. Eisenoxyd zurückblieb, filtrirte, die grünlichgelbe Lösung bei gelinder Wärme concentrirte und erkalten liess. Die krystallinisch erstarrte Masse liess er in Glastrichtern abtropfen, krystallisirte nochmals aus reinem Wasser, wusch die erhaltenen prismatischen Krystalle in wenig Wasser, löste sie wieder in Aether auf und erhielt durch freiwillige Verdunstung schöne Prismen von salpeters. Uranoxyd, die er noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirte. — Alle Mutterlauge wurde mit W. verdünnt, durch Schwefelwasserstoff Kupfer, Blei und Arsenik ausgefällt, filtrirt, fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser behandelt u. s. w. wie oben. Die Methode ist sehr ökonomisch und rasch, vorzüglich bei Bearbeitung grösserer Quantitäten. — Röstet man die Pechblende vorher, so braucht man weniger Salpetersäure, die kalt bereitete Lösung giebt unmittelbar Krystalle von salpeters. Uranoxyd, es bleibt aber viel Uranoxyd im Rückstande.

Uranchlorür; Darstellung: Man bringt ein Gemenge von gleichen Theilen Kohle und dem durch Glühen des salpeters. Salzes erhaltenen Uranoxyd in die erste Hälfte einer schwer schmelzbaren, durch eine dünne Blechhülle gesicherten Glasröhre, trocknet das Gemenge in der Röhre selbst durch einen trocknen Luftstrom, und erhitzt dann die Röhre wie bei der organischen Analyse zum Rothglühen, während man trocknes Chlorgas hindurchleitet. Alsbald erscheinen rothe Dämpfe, die sich ein wenig weiterhin zu schönen, schwarzgrünen, metallglänzenden Octaëdern condensiren, während ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas entweicht. Man fährt mit der Chlorentwicklung fort, bis sich kein Chlorür mehr bildet, und noch ein wenig länger. Das Chlorür lässt sich ohne Zersetzung ziemlich leicht von einer Stelle der Röhre zur andern treiben. Um es aufzubewahren, muss man nachher die Röhre abschneiden, und an beiden Enden zublasen, denn an der Luft zerfliesst es in wenig Minuten. Hat man das Chlor lange genug durchgeleitet, so ist der Rückstand reine Kohle.

Die Wägungen dieses Chlorürs sind wegen seiner Zerfliesslichkeit sehr schwierig. Behufs der Analyse löst man die gewogene Menge in Wasser, macht die Lösung sauer durch Salpetersäure, fällt hierauf das Chlor durch Silberlösung. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt, wobei sie sich durch Oxydation gelb färbt, dann das Uranoxyd durch Ammoniak gefällt. Der N., Uranoxyd-Ammoniak, wird möglichst rasch ausgewaschen, noch auf dem Filter wieder in Salzs. gelöst — um etwa vorhandenes Silber abzuscheiden, — die Lösung abermals durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag rasch ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel stark geglüht, mit Salpeters. übergossen und nochmals geglüht. Man hat nun ein schwarzes Oxyd von fast constanter Zusammensetzung, wenn man rasch erkalten liess. Bei langsamem Erkalten absorbirt es etwas Sauerstoff. Der Sicherheit wegen kann man das gewogene Oxyd dann noch durch Wasserstoff reduciren und das erhaltene Oxydul (ehemalige Uranmetall) wägen. — Acht Analysen gaben:

Chlor	39,1	38,6	37,6	37,7	37,5	37,3	37,2	
Schwarzes Uranoxyd	71,1	72,7	71,0		71,8		71,2	70,2
	110,2	111,3	10,98		109,3		108,4	

Die hieraus sich ergebenden Folgerungen, so wie den Versuch über Bildung des Chlorürs durch Behandlung des sogenannten Uranmetalls mit Chlor haben wir früher angeführt.

Das Uranchlorür zieht nicht blos das Wasser sehr lebhaft an, sondern es wird auch von demselben zersetzt; es bilden sich deutliche Salzsäurenebel, die Temperatur erhöht sich und man erhält eine smaragdgrüne Lösung, welche beim Verdampfen einen unkrystallisirbaren, trotz der Salzsäureent-

wicklung immer noch in W. löslichen Körper, der sich bei fortgesetzter Erhitzung in Uranoxyd verwandelt, enthält. Selbst beim Abdampfen der Lösung im Vacuo erhält man nur eine grüne, deliquescirende Masse. Bringt man Kreide in die grüne Lösung, so wird sie unter Kohlensäureentwicklung aufgelöst, die Lösung entfärbt sich und hält dann das abgeschiedene Uranoxydul als schwärzlichbraunen gelatinösen Niederschlag in Suspension. Durch Ammoniak und fixe Alkalien giebt die grüne Lösung einen schwärzlichbraunen Niederschlag von Uranoxydulhydrat. Die grüne Lösung reducirt Gold- und Silbersalze, und wird selbst in der Kälte durch Salpeters. höher oxydirt. Das in dieser grünen Lösung enthaltene Oxyd des Urans ist = dem ehemaligen Uranmetalle; diese Oxydationsstufe ist in allen Uransalzen enthalten, die sich mit grüner Farbe in Wasser lösen, nicht aber das Uranoxydul von Berzelius, welches beim Glühen des salpeters. Urans als schwarzer Rückstand hinterbleibt.

Basisches Uranchlorür. Diese durch Behandlung des grünen Chlorürs mit Wasserstoff entstehende Verbindung ist bereits a. a. O. beschrieben worden. Die drei Analysen gaben 30,3; 30,8; 30,5 p. c. Chlor.

Uranmetall. Man stellt dasselbe ganz so dar, wie das Magnesium, d. h. man erhitzt in einem kleinen, gut bedeckten Platintiegel ein Gemenge von 2 Th. grünem Uranchlorür und 1 Theil Kalium über der Spirituslampe. Die Reaction ist so lebhaft, dass der Tiegel weissglühend und der Inhalt z. Th. umhergeschleudert wird, wenn man nicht den kleinen Tiegel in einen grössern setzt und gleich nach Beginn der Reaction die Lampe entfernt. Man thut nicht wohl, mehr als 8—10 Gr. auf einmal in Arbeit zu nehmen. Zuletzt erhitzt man stark, um das Chlorkalium zu schmelzen und das Uranmetall besser zu sammeln. Nachher wird die Masse mit Wasser behandelt, wobei sich das Chlorkalium auflöst, und das Metall zurückbleibt. Dabei entwickelt sich etwas Wasserstoffgas, durch Einwirkung überschüssigen Kaliums oder unzersetzt gebliebenen Subchlorürs auf das Wasser. Die Eigenschaften des Uranmetalls sind früher beschrieben worden. Es bildet sechs verschiedene Oxyde:

1) Suboxyde. Fällt man die Lösung des Subchlorürs mit Ammoniak, so entsteht ein anfänglich brauner, bald aber heller und unter Wasserstoffentwicklung grünlichgelb werdender Niederschlag, welcher an der Luft apfelgrün wird und sich zuletzt in braunes Oxydul verwandelt. Aber auch dieses geht endlich unter dem Einflusse des Ammoniaks und der Luft in gelbes Uranoxyd-Ammoniak über. Jedenfalls sind die braune und die grüne Form des Niederschlags zwei Suboxyde, von denen das erste wohl dem Subchlorür entspricht, also 90,9 U und 9,1 O enthält = $U_4 \ O_3$. Beide lassen sich aber nicht näher untersuchen.

2) Oxydul = altes Uranmetall (Uranyl). Für die Darstellung gelten alle zu Bereitung des Uranmetalls früher angegebene Methoden. Die beste ist die Zersetzung des gelben oxals. Uranoxyds durch Wasserstoffgas bei Rothglühhitze, welche ziemlich lebhaft erfolgt. Das erhaltene Oxydul ist erst schwarz, wird aber dann gleichmässig zimmtbraun. Man zieht sogleich die Enden des Glasrohrs aus, wenn man es unverändert aufbewahren will. Denn an der Luft geht es unter schwacher Incandescenz in das schwarze Oxyd über. Die Verbrennlichkeit ist so gross, dass es überhaupt äusserst schwer ist, diese Oxydationsstufe rein herzustellen. Weniger pyrophorisch ist das durch Calcination des Kaliumuranchlorids (mit oder ohne Wasserstoff) erhaltene krystallinische und dichtere Oxydul. Durch Reduction des salpetersauren Salzes erhalten ist es dunkler braun. Als Hydrat wird es aus dem grünen Uranchlorür durch Ammoniak als röthlichbrauner N. gefällt, der sich beim Kochen entwässert und schwarz wird. Auf nassem Wege erhalten löst es sich leicht in verdünnten Säuren mit grüner Farbe auf; die Lösungen liefern beim Concentriren grüne, oder grünlichweisse, krystallisirte Salze. Das auf trocknem Wege erhaltene Oxydul löst sich nur in conc. Schwefels. auf; von Salpeters. wird es höher oxydirt und aufgelöst. Die Zusammensetzung des Oxyduls konnte nicht direct bestimmt, sondern nur aus dem Chlorür und den unten zu erwähnenden Salzen geschlossen werden.

3) Schwarzes Oxyd*. Man erhält dieses früher so genannte Oxydul durch starkes Glühen des salpeters. Urans an der Luft oder durch Erhitzung der vorigen Oxyde. Es ist in der Hitze unzersetzbar: mit Säuren giebt es nur Gemenge von Oxydul- und Oxydsalzen. Durch Reduction mittels Wasserstoffgas wird es zu Oxydul und verliert dabei 2,7—3,1 p. c. Sauerstoff. Es enthält also 14,2 p. c. O und ist = $U_4\ O_5$ oder $U_2\ O_3 + 2\ UO$.

4) Olivengrünes Oxyd. Wenn man Uranmetall oder die bisher erwähnten Oxyde bei dunkler Rothglühhitze mit Sauerstoffgas behandelt, so bildet sich ein sammetartiges, dunkelolivengrünes Oxyd, welches mit Säuren ebenfalls nur Gemenge von Oxyd- und Oxydulsalzen giebt, worin aber erstere vorwalten. Für sich erhitzt, verliert es Sauerstoff und wird zu schwarzem Oxyd, in der Rothglühhitze nimmt jedoch das Letztere einen Theil desselben wieder auf; ganz wie bei Bleiglätte und Mennige, nur dass der Uebergang so leicht ist, dass man schwer das eine Oxyd ohne Spuren des andern erhalten kann. Diess ist wohl zu bemerken, da man das Uran in der Regel als schwarzes Oxyd bestimmt, wenn man die Reduction zu Oxydul umgehen will. Man muss dann durch möglichst rasches Erkalten die Bildung von

* In unserer früheren Abhandlung meist noch als Oxydul bezeichnet.

von olivengrünem Oxyd auf einem Minimum zu erhalten suchen. Bei der gehörigen Vorsicht wird der Fehler nicht über 6 Tausendtheile der ganzen angewendeten Substanz betragen. Das olivengrüne Oxyd verliert bei seiner Reduction zu Oxydul durch Wasserstoffgas 3,7 — 3,9 p. c. O; das Oxydul nimmt, indem es zu olivengrünem Oxyd wird, 3,9 — 4,0 O auf. Das olivengrüne Oxyd enthält also 15,1 p. c. O und ist $= U_3\ O_4$ oder $U_2\ O_3 + UO$, dem Eisenoxydoxydul entsprechend.

5) Gelbes Uranoxyd. Dieses ist bisher noch nicht rein erhalten worden. Durch Zersetzung des salpeters. Urans bei gelinder Wärme erhält man erst ein orangefarbiges basisches Salz, bei weiterer Erhitzung olivengrünes und zuletzt schwarzes Oxyd. Fällt man Uranoxydsalze durch Alkalien, so hält der Niederschlag Alkali zurück und selbst die Ammoniakverbindung giebt ihr Ammoniak und Wasser nicht eher ab, als bis sich auch das Oxyd zersetzt. — Berthier giebt an, man erhalte das gelbe Oxyd schon durch Aussetzen des frisch gefällten und unter Luftausschluss gewaschenen Oxydulhydrats an die Luft. Der Verf. meint jedoch, dass sich nur dann, wenn der N. nicht ganz von Alkali befreit worden war, etwas Uranoxyd-Alkali bilde, dass sich dagegen das durch Aufkochen vollständig von Ammoniak befreite Oxydulhydrat an der Luft nicht gelb färbe. — Wenn man kohlens. Uranoxyd-Ammoniak erhitzt, so geht zwar zuerst kohlens. Ammoniak fort, aber aus dem kohlens. Uranoxyd geht die Kohlensäure nur unter gleichzeitiger Bildung von olivengrünem Oxyde weg. — Man kann also die Zusammensetzung dieses nicht isolirbaren Oxyds nur aus seinen Salzen schliessen.

Uranoxydulsalze. Oxals. Uranoxydul ist grünlichweiss, in W. schwerlöslich. Man erhält es durch Fällung von Uranchlorür mit Oxalsäure und Auswaschen des Niederschlags mit heissem Wasser. Das Salz ist luftbeständig. Es enthält:

C	9,2	2	=	150,0	9,4
O	20,7	3	=	300,0	19,1
UO	50,0—51,2	1	=	850,0	51,2
Aq.		3	=	337,5	20,3
				1637,5	100,0

Im Vacuo giebt es 2 At. Krystallwasser ab.

Schwefels. Uranoxydul. Giesst man in Uranchlorürlösung Schwefelsäure, so erstarrt das Gemenge; beim Erwärmen geht Salzsäure fort und man erhält einen grünlichen Rückstand, der sich in Wasser löst. Die Lösung giebt meist seidenartige, grünliche, schwerlösliche Krystalle, welche basisch sind, seltner deutliche Prismen des neutralen Salzes (nach Provostaye gerade rectanguläre Prismen mit zugeschärften vertikalen Kanten),

welche 29,7 Schwefels. und 46,3 Uranoxydul enthalten. Die Rechnung nach der Formel UO,SO_3, 4aq verlangt 28,0 Schwefels. uud 46,1 Oxydul. Beim Erhitzen hinterlässt das Salz schwarzes Oxyd.

Uranoxydsalze. Da sich das Uranoxydul direct mit Chlor zu einem Oxydchlorid verbindet, dass seinerseits mit alkalischen Chlorüren Doppelverbindungen eingeht, so ist P. bekanntlich der Ansicht, dass das Uranoxydul zwar eine Base sei, aber unter gewissen Bedingungen sich als ein Metall, Uranyl, verhalte. Die gelben Uranoxydsalze verhalten sich ganz als solche, deren Basis ein Aequiv. O enthält, denn sie enthalten nur 1 Aeq. Säure im neutralen Zustande — wenigstens giebt es keine Uranoxydsalze, die weniger als 3 O per Aequivalent Säure enthalten. Der Verf. meint daher, man dürfe diese Salze nicht als Salze eines Uranoxyds $U_2\ O_3$, sondern man müsse sie als Salze eines Uranyloxyds $(U_2\ O_2)$ O ansehen. Er nennt daher die gelben Uransalze Uranylsalze. — Nur in den Verbindungen mit Basen verhält sich das Uranoxyd $U_2\ O_3$ als eine Metallsäure.

Uranylchlorür (Uranoxydchlorür) entsteht, wenn Uranoxydul und Chlor bei dunkler Rothglühhitze in Contact kommen. Es ist gelb, krystallinisch, leicht schmelzbar, wenig flüchtig, deliquescirend, leicht mit gelber Farbe in W. löslich. Behandelt man es mit Kalium, so entsteht Chlorkalium und Uranoxydul. Vermischt man seine Lösung mit den Lösungen von Chlorkalium oder Chlorammonium, so entstehen Doppelverbindungen, die man jedoch bequemer durch Auflösen von Uranoxyd-Kali oder Uranoxyd-Ammoniak in Salzs., und Krystallisation darstellt. Uranoxyd-Kali und Uranoxyd-Ammoniak erhält man aber durch Fällung von salpeters. Uranyl mit Kali oder Ammoniak. Das Uranylchlorür enthält:

Cl_2	20,2	20,6	20,2	2	442	70,7
$U_2\,O_2$	79,9	79,0	80,0	1	1700	79,3
	100,1	99,6	100,2		2142	100,0

Kalium-Uranylchlorür krystallisirt in grossen, grünlichgelben, leichtlöslichen rhombischen Tafeln; es bildet sich jedoch nur bei Salzsäureüberschuss; einmal krystallisirt zerlegt es sich beim Wiederauflösen in Wasser in seine Bestandtheile. Es besteht aus:

Cl	26,4	26,3	27,4	26,9*	2	=	442,5	13,4
U_2O_2	50,9	51,1	49,4		1	=	1700,0	51,5
Aq	7,1	7,5			2	=	225,0	7,1
$KaCl_2$	26,3	26,8			1	=	932,5	28,2
							3300,0	100,0

Die Wasserbestimmung kann nur bei sehr gelinder Hitze geschehen, da we-

* Incl. des Chlors im Chlorkalium, daher im berechneten Resultate nur die Hälfte.

nig über 100° schon Salzs. entweicht. Bei starker Erhitzung erhält man blättrichkrystallinisches Uranoxydul, gemengt mit geschmolzenem Chlorkalium.

Ammonium-Uranchlorür ist äusserst deliquescirend und kann nur sehr schwierig in Rhomboëdern krystallisirt erhalten werden; es entspricht ganz der vorigen Verbindung.

Das essigs. Uranoxd hat der Verf. schon früher analysirt u. darin gefunden:

C	11,27	11,30	4	=	300,0	11,26
H, O	21,60	21,16	10, 5	=	562,5	21,09
U_2O_3	67,30		1	=	1800,0	67,65
	100,17				2662,5	100,00

Oxalsaures Uranoxyd wird erhalten, wenn man eine Lösung von salpeters. Uranoxyd mit Oxalsäure versetzt. Es fällt entweder sogleich nieder, oder krystallisirt bald, da es schwerlöslich ist. Es ist gelb, körnig, krystallinisch und besteht aus:

C	5,9					2	=	150,0	5,9
O						3	=	300,0	11,6
Aq.	13,7					3	=	337,5	13,0
U_2O_3	69,9	69,5	69,2	69,4	70,9	1	=	1800,0	69,5
								2587,5	100,0

Oxals. Uranoxyd-Ammoniak. Das vorige Salz löst sich reichlich in einer heissen Lösung von oxals. Ammoniak auf. Aus der Lösung krystallisiren schöne, durchsichtige gelbe Prismen, (nach Provostaye rectanguläre vierseitige), von folgender Zusammensetzung:

C	8,5	8,7	4	8,8
H	2,4	2,6	14	2,6
N u. O			2 u. 10	35,1
U_2O_3	52,5	53,2	1	53,5
				100,0

Salpeters. Uranoxyd, sehr leicht darzustellen (s. im Eingange der Abhandlung), leichtlöslich, in gelben, rechtwinklichen geraden Prismen krystallisirend, bei gelinder Wärme in seinem Krystallwasser schmelzend und dasselbe grösstentheils abgebend, dann aber beim Erkalten zu prismatischen Krystallen erstarrend, die an der Luft bald opak werden unter Wassseraufnahme; im Trocknen efflorescirend. Besteht aus:

N	5,7	5,5	2	=	177,0	5,6
O			5	=	500,0	15,9
Aq.	22,8	22,2	6	=	675,0	21,4
U_2O_3	57,4	56,6	1	=	1800,0	57,1
					3152,0	100,0

Schwefels. Uranoxyd-Ammoniak. Schwefels. Uranoxyd kryst. schwer, aber es bildet mit schwefels. Ammoniak und schwefels. Kali schwerlösliche, krystallisirbare (wenngleich meist nicht sehr deutliche Krystalle, nach PROVOSTAYE monoklinoëdrische, gebende) Doppelsalze. Das Ammoniaksalz enthält 29,4 — 30,2 Schwefelsäure und 53,0—54,1 Uranoxyd, was mit der Formel $SO_3, U_2 O_3 + SO_3, N_2 H_8 O + 2$ aq gut übereinstimmt.

Kohlens. Uranoxyd-Ammoniak. Der gelbe Niederschlag, welcher entsteht, wenn man Uranoxydsalze mit Ammoniak fällt, löst sich leicht in Ammoniaksesquicarbonat; beim Erkalten oder Verdunsten bilden sich gelbe, luftbeständige, sehr kleine (nach PROVOSTAYE monoklinoëdrische) Prismen eines Doppelsalzes, welches P. noch nicht analysirt hat. Durch Erwärmung der Auflösung zerlegt sich das Doppelsalz von selbst.

Uranit von Autun. Der Verf. erhielt fast dieselben analytischen Resultate, wie BERZELIUS, nämlich:

CaO	6,1	6,3	6,2
P_2O_5	15,2		
Aq	15,3		
U_2O_3	58,5	56,0	

er construirt daraus die früher a. a. O. angeführte Formel.

Die Uranylsalze besitzen einen sehr deutlichen Dichroismus; im durchsichtigen und krystallisirten Zustande zeigt das Gelb grüne Reflexe, die an die Canthariden erinnern. Man wendet deshalb das Uranoxyd und seine Verbindungen mit Alkalien zum Färben der Gläser an. Nach den Beobachtungen von FONTENAY *jeune* in Vallerystal kann man auch den Uranit dazu anwenden. Solche Gläser sind je nach der Lage ihrer Facetten gegen das Licht farblos, oder orangegelb, oder grünlich, oder opalescirend. — Man würde das Uranoxyd-Kali auch in der Oelmalerei anwenden können, als prachtvolles Orangegelb, welches alle ähnliche Farben an Glanz und Solidität übertrifft und sich auch mit andern Farben gut mischen lässt. Man würde es dazu auf trocknem Wege durch Calcination eines Gemenges von Salpeter und salpeters. Uranoxyd darstellen können. *(Ann. de Chim. et de Phys. Trois. Sér. V. 1842. Mai p. 5—51).*

MIALHE, über die Zersetzung der Quecksilbersalze durch alkalische Chlorüre.

Um in den folgenden Versuchen das Quecksilber in den Flüssigkeiten nachzuweisen, bediente sich der Verf. stets des blanken Kupfers, welches das empfindlichste Reagens auf Quecksilber ist; Sublimat giebt zwar direct

keinen metallischen Fleck, aber sogleich, wenn man der Lösung etwas Salmiak oder Kochsalz zusetzt. Die quantitative Bestimmung anlangend, so bemerkt der Verf. ganz allgemein, dass der Niederschlag, welchen Quecksilberoxydsalze mit Schwefelwasserstoff und schwefelwasserstoffsauren Alkalien geben, in den Fällungsmitteln vollständig löslich sei, der Niederschlag in Quecksilberoxydulsalzen dagegen sich nur bis auf einen Rückstand von metall. Quecksilber löse. [Dieses Verhalten war bisher sehr wohl bekannt in Bezug auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und die entsprechende Natriumverbindung, dagegen geben die Analytiker vom Schwefelwasserstoffe selbst u. dem Schwefelwasserstoffammoniak an, dass das Schwefelquecksilber davon nicht gelöst werde. Die Red.] Zu quantitativen Bestimmungen bediente sich der Verf. daher stets einer titrirten Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, indem er den Ueberschuss des Fällungsmittels durch eine gleichfalls titrirte alkoholische Jodlösung bestimmte.

1) Versuche mit Calomel. *a*) Aus 6 Decigr. Calomel entstanden durch 24stündige Behandlung mit 10 Gr. der Probeflüssigkeit (d. h. 10 Gr. dest. W.; 6 Decigr. Kochsalz und 6 Decigr. Salmiak) 6 Milligr. Sublimat, bei 20—25° C. *b*) Bei 40—50° C. entstanden unter gleichen Bedingungen 15 Milligr. Sublimat. Calomel auf nassem Wege dargestellt gab 17 Milligr. — Vervielfältigte Versuche, in denen man 1, 2, 3, 4 Decigr. Calomel mit gleichen Mengen der Probeflüssigkeit auf gleiche Art behandelte, zeigten, dass die Menge des gebildeten Sublimats nur von der Menge der alkalischen Chlorüre, nicht von der Menge des Calomel abhänge. Je concentrirter die Lösung der alkalischen Chlorüre, desto grösser die Sublimatbildung; so entstanden bei Wiederholung des zweiten Versuchs, aber mit doppelt so concentr. Flüssigkeiten 24 Milligr. Calomel, bei halber Concentration nur 12 Milligr. — Die Versuche wurden nun so wiederholt, dass man den Flüssigkeiten organische Substanzen zusetzte. Es fand sich, dass Eiweiss und Zucker ohne Einfluss waren, Dextrin die Sublimatbildung begünstigte, Fett und *Gummi arab.* dagegen die Sublimatbildung verminderten. — Den Meisten scheint die Sublimatbildung dadurch zu geschehen, dass die Hälfte des Quecksilbers aus dem Calomel metallisch ausscheidet. Diess dürfte jedoch nur bei völligem Abschlusse der Luft der Fall sein, und dann ist die Sublimatbildung wenigstens 3mal geringer, als bei Luftzutritt. An der Luft spielt offenbar die Absorption von Sauerstoff und Bildung von Oxyd, welche schon bei dem Calomel für sich Statt findet (Guibourt) und hier durch die Gegenwart der alkalischen Chlorüre begünstigt wird, die Hauptrolle. Auf jedes gebildete Atom Quecksilberoxyd entsteht natürlich auch 1 Atom Sublimat. Versuche, in denen man Calomel mit Wasser und Salzsäure stehen liess, zeigten, dass dabei etwa $^2/_3$ der Sublimatmenge gebildet

werde, welche unter Anwendung alkalischer Chlorüre entsteht. Der Verf. fand indessen auch, dass sich etwas Sublimat bildete, wenn er Calomel in luftfreiem destill. Wasser und wohlverschlossenen Gläsern im Wasserbade eine Stunde lang stehen liess. In den folgenden Versuchen wurden stets auf 6 Decigr. des Quecksilbersalzes 10 Gr. der Probeflüssigkeit angewendet, und zwar liess man sie jedesmal 24 Stunden, im ersten Versuche bei 15 bis 20° C., im zweiten bei 40—50° C. einwirken. Es wird daher genügen, im Folgenden nur die gebildeten Sublimatmengen anzudeuten.

2) Quecksilberbromür: 1) 6 Milligr. 2) 15 Milligr. Sublimat.

3) Quecksilberjodür: 1) 5 Mill., 2) 6 Mill. Sublimat.

4) Rothes Quecksilberoxyd: 1) 47 Mill., 2) 154 Mill. Sublimat. Jedenfalls ein merkwürdiges, wenngleich leicht zu erklärendes Resultat; sonderbar ist dabei, dass das bei der Sublimatbildung nothwendig entstehende freie Alkali den Sublimat nicht zersetzt. Wahrscheinlich entstehen Verbindungen.

5) Schwarzes Quecksilberoxyd (kein reines Oxydul): 1) 11 Milligr., 2) 19 Mill. Sublimat.

6) Salpetersaures Quecksilberoxydul: 1) 4 Mill., 2) 13 Mill. Sublimat.

7) Schwefels. Quecksilberoxydul: 1) 7 Mill. 2) 14 Mill. Sublimat.

8) Essigsaures Quecksilberoxydul: 1) 8 Mill. 2) 11 Mill. Sublimat.

9) Weinsteins. Quecksilberoxydul: 1) 4 Mill. 2) 8 Mill. Sublimat.

10) Basisch salpeters. Quecksilberoxydul: 1) 112 Milligr. 2) 148 Mill. Sublimat.

11) *Mercurius solubilis Hahnemanni:* 1) 14 Milligr. 2) 22 Mill- Sublimat.

12) Quecksilberoxydchlorid, löst sich unter Vermittlung alkalischer Chlorüre leicht in Wasser und bildet dann 1) 151 Mill. 2) 192 Mill. Sublimat.

13) Quecksilberoxyd-Ammoniak: 1) 39 Mill., 2) 76 Mill. Sublimat.

14) Weisser Präcipitat: 1) 82 Mill., 2) 180 Mill. Sublimat.

15) Quecksilberjodid: 1) 110 Mill., 2) 193 Mill. aufgelöstes Salz, gewiss grösstentheils Sublimat.

16) Quecksilbercyanid wird durch alkalische Chlorüre ganz zersetzt; aber das gebildete Chlorid läst sich schwer in der Flüssigkeit nach-

weisen. Wenn man aber abdampft und den Rückstand mit Alkohol behandelt, so löst dieser viel Sublimat auf.

17) Salpeters. Quecksilberoxyd wird ebenfalls vollständig zersetzt, daher bildet sich auch bei seiner Vermischung mit einer kochenden Chlornatriumlösung kein basisches Salz. Aether zieht aus der gemischten Lösung Sublimat aus.

18) Schwefels. Quecksilberoxyd wird von alkalischen Chlormetallen auf nassem Wege eben so zersetzt, wie bei der Sublimation; man kann aus dem Abdampfungsrückstande der gemengten Lösungen den Sublimat durch Alkohol leicht ausziehen.

19) *Turpethum minerale:* 1) 112 Milligr., 2) 228 Milligr. Sublimat.

20) Weinsteins. Quecksilberoxyd: 1) 312 Milligr., 2) 362 Milligr. Sublimat.

21) Versuche mit metallischem Quecksilber. Metall. Quecksilber wird bei Luftzutritt von alkalischen Chlorüren nicht unbedeutend angegriffen, unter denselben Umständen, wie bei den bisherigen Versuchen bildeten sich bei gewöhnlicher Temperatur 4 Mill., in der Wärme 7 Milligr. Sublimat.

Es bedarf nur noch einiger erläuternden Versuche, um die verschiedene zersetzende Kraft der einzelnen alkalischen Chlorüre nachzuweisen. Zu diesem Ende wurden jedesmal 3 Decigr. Calomel mit 10 Gr. destillirt. Wasser und 12 Decigr. des angegebenen Chlorürs in einer offnen Flasche $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf + 50° C. erhalten und man bekam: mit Salmiak 9 Mill., mit Chlornatrium 4 Mill., mit Chlorbaryum 4 Mill., mit Chlorkalium 3 Milligr. Sublimat. Der Salmiak hat also bei Weitem die grösste zersetzende Kraft. Sie ist in der That auf Calomel bei Weitem grösser, als die der Salzsäure. 3 Decigr. Calomel gaben mit 10 Gr. Wasser und 12 Decigr. Salmiak in 24 Stunden 19 Mill. Sublimat, dagegen mit 673 Mill. Salzsäure (= 12 Decigr. Salmiak) nur 8 Milligr. — Mit Jodquecksilber und Quecksilberoxydsalzen giebt aber Salzsäure mehr Sublimat als Salmiak.

Aus obigen Versuchen geht also hervor, dass alle officinelle Quecksilberpräparate ohne Ausnahme durch Berührung mit alkalischen Chlorüren zersetzt werden und Sublimat geben, aber die Oxydulsalze weit langsamer und in weit geringerer Menge, als die Oxydsalze. *(Ann. de Chem. et de Phys.* 1842. *V. Juin p.* 169—187*)*.

Ueber die Opiansäure, von Liebig und Woehler.

Dieser Körper entsteht durch Oxydation des Narcotins, am besten auf folgende Weise: Man löst Narcotin in verdünnter Schwefelsäure auf, und zwar in einem bedeutenden Ueberschusse derselben, schüttet zu dieser Lösung fein geriebenen Braunstein und erwärmt. Sie fängt bald an, sich saffrangelb zu färben und Kohlensäuregas zu entwickeln. Man erhitzt zum Sieden und unterhält dieses so lange, als sich noch Kohlensäure entwickelt. Man überzeugt sich, dass zuletzt sowohl Braunstein als Schwefelsäure noch im Ueberschusse vorhanden sind. Dann filtrirt man siedend heiss. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit fast gänzlich zu einem Magma von feinen Krystallnadeln. Diese sind die Opiansäure. Man bringt die Masse auf ein Filter, lässt die gelb gefärbte Flüssigkeit ablaufen, wäscht einige Male mit kaltem Wasser aus, presst die Säure zuletzt möglichst stark und reinigt sie durch Behandeln mit guter Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser.

Die Opiansäure krystallisirt in sehr feinen seidenglänzenden Prismen von nicht bestimmbarer Form. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heissem um so viel mehr, dass eine siedend heiss gesättigte Lösung beim Erkalten, wie die der Benzoësäure, fast ganz gesteht. Sie ist auch in Alkohol löslich. Sie reagirt sauer, besitzt aber einen nur schwachen, säuerlich bittern Geschmack. Sie schmilzt leicht zu einem klaren Oele und erstarrt krystallinisch, bleibt aber amorph, wenn sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt war. Sie scheint nicht flüchtig zu sein, wiewohl sie sich überdestilliren lässt, was aber nur auf dem Umstande beruht, dass sie sich an den Wänden des Gefässes hinauf zieht. An der Luft erhitzt, verbreitet sie einen ganz ähnlichen aromatischen Geruch wie das Narcotin; wie dieses ist sie leicht entzündlich, und verbrennt mit leuchtender russender Flamme.

Die Opiansäure treibt die Kohlensäure aus; sie bildet mit allen Basen lösliche Salze. Die Salze von Silber- und Bleioxyd krystallisiren in dünnen glänzenden Prismen und Blättern.

Sie enthält keinen Stickstoff. Auf ihre Zusammensetzung, auf die Erklärung ihrer Bildung aus dem Narcotin und auf ihr merkwürdiges Verhalten zu Ammoniak werden die Verfasser ausführlich zurückkommen. *(Journ. für prakt. Chem. XXVII. S. 97—98).*

Ueber die Verwandlung des Baldrianöls in Borneocampher und Laurineencampher, von Gerhardt.

Der Verf. hat bekanntlich mit Cahours gezeigt, dass das Baldrianöl ein Gemenge von wenigstens zwei Oelen sei. Das weniger flüssige, Valerol

genannt, ist $= C_{12} H_{20} O_2$, hat im reinen Zustande nicht den unangenehmen Baldriangeruch, wird aber nur durch längere Berührung mit der Luft und Umwandlung in Baldriansäure fest. Einige Grade über Null wird es auch fest und giebt dann farblose und durchscheinende Prismen, die man in zweckmässig verstöpselten Flaschen unverändert aufbewahren kann. Unter diesen Umständen bleibt das Valerol selbst bei gewöhnlicher Temperatur, fest. Oelig oder krystallisirt, hat das Valerol stets dieselbe Zusammensetzung gezeigt.

Seine Umwandlung in Baldriansäure geschieht schneller als durch die Luft, wenn man es mit geschmolzenem Kali behandelt, denn jeder Tropfen des Oeles wird, sobald er diess Alkali berührt, unter Wasserstoffentwickelung gebunden; eine Mineralsäure, die man dann auf das Product giesst, ruft eine Kohlensäureentwickelung hervor und macht Baldriansäure frei.

Demnach ist es sehr wahrscheinlich, dass die Baldriansäure kein Product der Vegetation ist, sondern dass sie von einer secundären Einwirkung der Luft auf das von der Pflanze ausgeschiedene ätherische Oel herrührt.

Das Valerol, wie fast alle sauerstoffhaltigen ätherischen Oele, ist in dem aus der Baldrianwurzel gezogenen Oele begleitet von einem Kohlenwasserstoffe mit der Zusammensetzung des Terpentinöles; auch zeigen die Elemente desselben eine gleiche Condensation, denn die Formel $C_{20} H_{32}$ entspricht 4 Vol. Dampf; endlich siedet es auch bei derselben Temperatur wie Terpentinöl und theilt mit ihm die Eigenthümlichkeit, dass es mit Chlorwasserstoffgas eine krystallisirte Verbindung liefert.

Dieser Kohlenwasserstoff ist weniger veränderlich als das Valerol; hält man ihn 14 Tage lang über Quecksilber in trocknem Sauerstoffgase, so wird er nicht harzig und scheint sich durchaus nicht zu verändern. Aber eben so verhält es sich nicht, wenn dieser Kohlenwasserstoff mit Feuchtigkeit zusammenkommt, und besonders, wenn man ihn verschiedene Male mit Kalilauge destillirt; alsdann nimmt er die Elemente von 2 At. Wasser auf und verwandelt sich in einen krystallisirten Campher, der alle Eigenschaften des festen Borneocamphers (aus *Dryobalanops camphora*) zeigt, er enthält nämlich $C_{20} H_{36} O_2$, was die Zusammensetzung ist, welche Pelouze dem letztern zuschreibt.

G. giebt aus diesem Grunde dem Kohlenwasserstoffe des Baldrianöles den Namen Borneen und dem Campher selbst den Namen Borneol. Er ist geneigt, zu glauben, dass das Borneen mit dem flüssigen Campher identisch ist, denn dieser hat alle Eigenschaften desselben und auch den Terpentingeruch, nur erhielt er nicht das Oxydationsproduct $C_{20} H_{32} O_4$, welches nach Pelouze sich beim Aufbewahren des flüssigen Borneocamphers in schlecht verstöpselten Flaschen bildet, das aber wahrscheinlich nur ein etwas

feuchtes Borneol gewesen ist. Eine Probe der Identität des Borneols und des Camphers von Pelouze ist die, dass dasselbe auch mit Hülfe der Salpetersäure in Laurineencampher *(Laurus camphora)* $C_{20} H_{32} O_2$ übergeht.

Die Reaction ist von denselben Erscheinungen begleitet. Das Borneen, mit rauchender Salpetersäure erhitzt, dann mit kohlensaurem Natron gesättigt und der Destillation unterworfen, giebt unmittelbar Laurineencampher.

Das feuchte und alte Baldrianöl enthält immer eine gewisse Quantität Borneol, und dieses entdeckt man, wenn man das Oel über Kali rectificirt. Das Borneen, welches dann in die Destillation eingeht, ist immer mit Campher verunreinigt, und man muss es immer, ehe man es der Analyse unterwirft, mehrmals rectificiren. Das Borneen, das diesen Campher enthält, lässt stets, wenn man es auf einer Glasplatte verdampft, einen krystallinischen Rückstand, den man beim ersten Anblicke einer Oxydation durch die Luft zuzuschreiben geneigt ist. (*Comptes rendus* 1842 *pr. Sem. p.* 832).

Kleinere Mittheilungen.

Reinigung der Salpeters. von Salzs., nach Anthon. Man fängt die rohe, aus kochsalzhaltigem Salpeter bereitete Säure in einer Vorlage auf, setzt diese nach beendigter Destillation in ein Sandbad, erhitzt zum Sieden und kocht so lange fort, bis eine Probe der Säure sich salzsäurefrei erweist. Die Salpetersäure verwandelt alle Salzs. in Chlor und letzteres geht beim Kochen fort. (*B. R. XXVI. p.* 120 — 123).

Darstellung von Chlorblei, nach Anthon. Man reibt 4 — 5 Th. frisch pulverisirte Bleiglätte mit 1 Th. Kochsalz und etwas W. so lange, bis das Gemisch weiss erscheint und sich nicht mehr verdickt, lässt dann noch 2 Tage stehen und laugt hierauf mit Wasser aus. Das rückständige Viertelchlorblei wird mit der hinreichenden Menge Salzs. vermischt, erwärmt und ausgewaschen. (*B. R. XXVI. p.* 123).

Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in allen Standgefässen versichert halten und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas wenigstens ein Dritttheil, bei Porcellain ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische bleifreie Glas besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

Wenzl Batka in Prag.

Choulant, Ludw., Anleitung z. ärztl. Receptirkunst. Zweite, umgearbeitete Auflage. gr. 8. 1834. 18½ Ngr.

— — Anleitung zu dem Studium der Medicin. gr. 8. 1829. 26½ Ngr.

Davy, Humphry, Denkwürdigkeiten aus seinem Leben, herausgegeben von dessen Bruder *John Davy.* Deutsch bearbeitet von *C. Neubert* und eingeleitet von *Rud. Wagner.* Mit Davy's Portrait und einer Steindrucktafel. 4 Bde. 8. 1840. 5 Thlr. 15 Ngr.

Dulk, Fr. Ph., synoptische Tabelle über die Atomgewichte der einfachen und mehrerer zusammengesetzter Körper. (Aus dessen Commentar zur preuss. Pharmakopöe.) Vierte Auflage. 4. 1839. 22½ Ngr.

Friedländer, L. H., Vorlesungen über die Geschichte der Heilkunde. gr. 8. 1839. 2 Thlr. 15 Ngr.

Herschel, John F. W., Einleitung in das Studium der Naturwissenschaft. Nach dem Englischen von Dr. *A. Weinlig.* 8. 1836. 1 Thlr. 15 Ngr.

Hünefeld, Fr. L., physiologische Chemie des menschlichen Organismus, zur Beförderung der Physiologie und Medizin, und für seine Vorlesungen entworfen. 2 Thle. gr. 8. 1826. 27. 3 Thlr. 15 Ngr.

Magendie, F., Vorschriften zur Bereitung und Anwendung einiger neuen Arzneimittel, als: der Brechnuss, der Morphinsalze, der Blausäure, des Strychnins, des Verartrins, der Chinaalkalien, des Emetins, des Jodins, des Jodinquecksilbers, des Blaustoff-Kaliums, des Crotonöls u. m. a. Aus dem Französischen. Sechste, von neuem verbesserte u. verm. Auflage, besorgt u. mit Anmerkung. u. Zusätzen versehen, von *G. Kunze.* gr. 8. 1831. 18½ Ngr.

Pharmacopoea borussica. — Die Preussische Pharmakopöe, übersetzt und erläutert von *Fr. Ph. Dulk.* Vierte, vermehrte und verbesserte Auflage. 2 Bde. Mit 1 Kpfrtfl. u. Holzschnitten. gr. 8. 1839. 8 Thlr. 22½ Ngr. Schreibpapier: 11 Thlr. 20 Ngr.

Radius, J., auserlesene Heilformeln zum Gebrauche für praktische Aerzte und Wundärzte. Mit Originalbeiträgen der berühmtesten klinischen Lehrer und Berücksichtigung der neuesten Bereicherungen der Arzneimittellehre herausgegeben. Zweite umgearbeitete Auflage. 16. 1840. 1 Thlr. 25 Ngr.

Soubeiran, E., Anleitung zur Verfertigung künstlicher Mineralwässer und ähnlicher Compositionen. Aus dem Franz. übersetzt und durch Zusätze, so wie die Formeln der vorzüglichsten deutschen Mineralwässer vermehrt. Mit 1 Steindrucktafel. 8. 1840. 15 Ngr.

Thenard, L. J., Lehrbuch der theoretischen und praktischen Chemie. Nach der vierten und fünften französischen Ausgabe übersetzt und vervollständigt von *G. Th. Fechner*, 7 Bde. gr. 8. 1825—28. 32 Thlr.

Vogel, Jul., Beiträge zur Kenntniss der Säfte und Excrete des menschlichen Körpers im gesunden und kranken Zustande. 1r Bd. Anleitung zum Gebrauche des Mikroskopes, zur zoo-chemischen Analyse und zur mikroskopisch-chemischen Untersuchung überhaupt. Mit 3 Steindrucktafeln. gr. 8. 1841. 2 Thlr. 20 Ngr.

Weinlig, C. A., Lehrbuch der theoretischen Chemie. Zum Gebrauche bei Vorlesungen und zur Repetition für Studirende. gr. 8. 1840. 4 Thl. 10 Ngr.

Leipzig. **Leopold Voss.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

10. December 1842. №. 55.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber einige Verbindungen des Urans, von Ebelmen.

Die folgenden Untersuchungen waren der Hauptsache nach beendigt, als Peligot's Arbeit über das Uran bekannt wurde. Sie erstrecken sich vorzüglich auf Verbindungen des gelben Uranoxyds und die Darstellung u. Bestimmung der Uranverbindungen überhaupt. Nur über die grünen schwefels. Uransalze wurden einige Versuche gemacht, die sich gut mit Peligot's Ansichten über die grünen Uransalze in Uebereinstimmung bringen lassen. Das Atomgewicht des Uranoxyds findet E. nahe so gross, wie Peligot.

Darstellung des Urans aus der Pechblende. Die angewendete Pechblende enthielt ausser dem schwarzen Uranoxyd und der aus kohlens. Kalk, Magnesia und Mangan bestehenden Gangart noch Bleiglanz, Schwefelkies, Arsenikkies, Fahlerz, Kupferkies und kohlens. Kupferoxyd, aber weder Nickel noch Kobalt. Man entfernte zuerst aus dem gepulverten Mineral die kohlens. Salze durch verdünnte Salzsäure, wusch den Rückstand mit heissem Wasser, beseitigte durch Erhitzung mit Kohle einen Theil des Schwefels und Arseniks, zog dann aus der erkalteten Masse durch conc. Salzsäure das Eisen, Blei und einen Theil des Kupfers aus, wusch den Rückstand, trieb durch Röstung den Rest des Schwefels und noch einen Theil des Arsens aus und löste dann den Rückstand in Salpeters. auf, wobei nur etwas Quarzsand und Eisenoxyd zurückblieb. Die salpeters. Lösung wurde fast zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in W. aufgenommen, wobei fast alles Eisen und Arsen als arseniks. Eisenoxyd zurückblieb, dann aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff Blei und Kupfer gefällt,

das Filtrat mit schwefliger Säure gekocht und nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt, um den Rest des Arsens zu entfernen, und nun die filtrirte Lösung concentrirt. Dabei setzte sich erst noch etwas Eisenoxyd, dann aber reichliche Krystalle von salpeters. Uranoxyd ab, die man durch Umkrystallisiren reinigte. Die Mutterlaugen wurden erst durch wenig Ammoniak von den letzten Spuren von Eisenoxyd und Thonerde befreit, filtrirt und nun durch Ammoniak im Ueberschusse gefällt. Der Niederschlag wurde geglüht, dann durch mässig conc. Salzsäure von den Erden befreit, ausgewaschen und wieder in Salpeters. gelöst, um auch diesen Theil des Urans als krystall. salpeters. Uranoxyd zu gewinnen. Das salpeters. Uranoxyd diente auch E. als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Salze.

Oxalsaures Uranoxyd wird leicht erhalten durch Fällung des salpeters. Salzes mit Oxals. in der Wärme und Auswaschen des krystallinisch gewordenen Niederschlags mit heissem W., bis das Waschwasser Lakmuspapier nur noch weinroth färbt; welche Färbung allen neutralen Uranoxydsalzen zukommt. Dabei verliert man ziemlich viel oxals. Uranoxyd, aber die Reinigung des Salzes durch Umkrystallisiren ist wegen seiner Schwerlöslichkeit sehr umständlich. — 100 Th. Wasser lösen 0,8 oxals. Uranoxyd bei 14° C., 3,4 bei 100°; in starken Säuren ist das Salz etwas besser löslich, doch werden alle Uranoxydsalze durch conc. Oxalsäurelösung gefällt. In oxals. Alkalien löst sich das Salz sehr leicht unter Bildung von Doppelsalzen. Im lufttrocknen Zustande ist es ein schwefelgelbes Pulver, welches bei 100 — 120° 8,8 p. c. Wasser abgiebt, die es beim Erkalten vollständig wieder aufnimmt. Zwei Verbrennungsanalysen des bei 100° getrockneten Salzes gaben:

Oxalsäure	18,49	18,97	1 =	450,00	19,15
Wasser	4,94	5,03	1 =	112,50	4,78
Uranoxyd			1 =	1785,75	76,07
				2348,25	100,00

Das lufttrockne Salz enthält nach Berzelius 12,51 p. c. Wasser, also 3 At. (Rechnung 13,10 Wasser).

Das Atomgewicht des Uranoxyds = 1785,75 wurde aus folgenden Versuchen abgeleitet: Man bereitete sich ein ganz reines oxals. Uranoxyd, indem man das vorige Salz durch Glühen zerstörte, den Rückstand mit Salzs. wusch, in Salpeters. löste, das salpeters. Salz krystallisiren liess, und daraus von Neuem das oxals. Salz darstellte. 10 — 11 Gr. des lufttrocknen Salzes wurden in einen kleinen Platinballon von 60—70 Cub. Cent. Capacität gebracht, der Ballon tarirt, dann durch einen Pfropf verschlossen, der zwei Röhren Behufs der Durchleitung eines trocknen Luftstromes hindurchliess, hierauf in ein kochendes Salzbad gesetzt, und 3 St. lang trockne

Luft hindurchgeleitet, dann allmälig, unter fortwährender Durchleitung trockner Luft erkalten gelassen und gewogen. Diese Procedur wurde wiederholt, bis zwei Wägungen übereinstimmten; hierauf der Ballon über der Spirituslampe rothglühend gemacht und trocknes reines Wasserstoffgas hindurchgeleitet, zuletzt der Ballon während der Durchleitung des Wasserstoffs erkalten gelassen und gewogen, und auch dieses wiederholt, bis keine Gewichtsveränderung mehr bemerkbar war. Nun wurde der Ballon wieder bis zum Rothglühen erhitzt und Sauerstoffgas durchgeleitet, bis keine Gewichtszunahme mehr eintrat. Der Verf. ging bei Berechnung der Versuche davon aus, dass das metallische Uran (PELIGOT'S Uranoxydul = $U_2\ O_2$) 1 At. Oxygen aufnehme, um zu Oxyd zu werden; er nahm das Atomgewicht von C = 75, von H_2 = 12,5 an. In jedem Versuche wurde die durch die Substanzen verdrängte Luft berücksichtigt und dabei das spec. Gew. des Uranoxyduls zu 10,15, des grünen Oxyds (Rückstand der Zersetzung des oxalsauren Salzes durch Glühen an der Luft) zu 7,31 und des oxals. Uranoxyds zu 2,98 angenommen. Das Uranoxydul erscheint nach dem Verf., wenn es durch Reduction des oxals. Salzes mittels Wasserstoff erhalten wird, als kupferrothes metallglänzendes Pulver; wenn man dagegen dieses Product durch Sauerstoff oxydirt und abermals durch Wasserstoff reducirt, so werden nur dunkelrothe Massen ohne Glanz erhalten. Aus 8 Versuchen im Mittel ergab sich, dass 1685,75 Th. Uranoxydul 100 Th. Sauerstoff aufnehmen. Bei Annahme der Formel $U_2\ O_2$ für das Uranoxydul ergiebt sich hieraus das Atomgewicht des eigentlichen Uranmetalls = 742,875, das des Uranoxyduls zu 1685,75, das des gelben Uranoxyds zu 1785,75. Das grüne Oxyd enthielt im Mittel von fünf Versuchen auf 1685,75 Uranoxydul 65,893 Sauerstoff, also $^2/_3$ vom Sauerstoffe des Oxyds, was ebenfalls mit PELIGOT übereinstimmt. [Dabei ist nur zu bemerken, dass es nach PELIGOT'S Erfahrungen unmöglich ist, das Uran durch directe Oxydation ohne Gegenwart von Alkalien in vollkommnes Oxyd zu verwandeln. So wie also schon beim grünen Oxyd, wegen des bekannten Verhaltens desselben, der absorbirte Sauerstoff etwas hinter der Wahrheit zurückblieb, so ist auch wahrscheinlich die Zahl des Sauerstoffs für das Oxyd zu klein, und also auch das abgeleitete Atomgewicht für Uran schwerlich genau. Die Red.]

Uranoxydhydrat will der Verf. nach folgender Methode rein und alkalifrei dargestellt haben: Wenn man die Lösung des oxals. Uranoxyds dem Lichte aussetzt, so trübt sie sich bald und setzt violettbraune Flocken ab; dabei entwickelt sich Kohlenoxyd und Kohlensäure, die Lösung entfärbt sich vollständig, indem alle Oxalsäure verschwindet und zuletzt wird der violette N. gelb. Ausgewaschen und an der Luft getrocknet stellt er dann ein gelbes Pulver dar, welches reines Uranoxydhydrat ist. Dasselbe verändert

sich nicht an der Luft, absorbirt auch keine Kohlensäure; vorsichtig bis 300° erhitzt, verliert es alles W. und verwandelt sich in reines ziegelrothes Uranoxyd, das aber bei Rothglühhitze in grünes Oxyd übergeht. Calcinirt man das Uranoxydhydrat und fängt die entweichenden Gase in Barytwasser auf, so wird dieses nicht getrübt, zum Beweis, dass das Hydrat frei von Oxals. war. Der Verf. erhielt bei vorsichtiger Erhitzung in zwei Versuchen von 100 Th. Hydrat 88,22 und 88,48 reines Oxyd; die Formel $U_2 O_2 + 2aq.$ fordert 11,19aq. Im Vacuo giebt das Hydrat die Hälfte seines Wassers, 5,92 p. c. ab und wird dabei orangefarbig.

Der sich bei Zersetzung des oxals. Uranoxyds im Lichte bildende N. lässt sich schwer untersuchen, da er den Sauerstoff rasch anzieht. Man muss ihn vor beendigter Zersetzung von der Flüssigkeit trennen, mit kochendem Wasser waschen und im trocknen Vacuo trocknen. Er ist dann sehr dicht, schwarz, von glänzenden muschlichem Bruch, das Pulver ist schwarz; in einem Strome von Stickstoffgas erhitzt, zieht er sich etwas zusammen, giebt dann ein grünes Pulver und lässt sich an der Luft ohne Veränderung erhitzen. Der violette N. ist also ein Hydrat des grünen Oxyds. Erhitzt man ihn zu lange in Stickstoffgas, so erhält man eine Substanz, deren Pulver schwarz ist, und die bei Erhitzung an der Luft unter schwacher Sauerstoffabsorption in grünes Oxyd übergeht. Einige Versuche zeigten, dass das schwarze Oxyd halb so viel Sauerstoff (nämlich Ueberschuss über den Sauerstoff des Oxyduls) enthalte, wie das Oxyd. E. betrachtet dieses schwarze Oxyd jedoch nicht als selbstständig, sondern als Gemenge von grünem Oxyd mit Uran (Oxydul). Er erhielt es auch durch Erhitzung des durch Reduction des oxalsauren Salzes erhaltenen Uranoxyduls an der Luft auf 150 bis 200°. Also auch in diesen Beziehungen völlige Uebereinstimmung mit Peligot.

Oxals. Uranoxyd-Kali. Durch Auflösung des oxals. Uranoxyds in oxals. Kali erhält man zwei verschiedene Doppelsalze, je nachdem das erstere oder das letztere Salz im Ueberschusse war. Bei Auflösung von überschüssigem Uransalze in heisser conc. Lösung von oxals. Kali und Erkaltenlassen der filtrirten Lösung krystallisiren schöne, gelbe, schiefe rhombische Prismen. Sie sind luftbeständig und durchsichtig. Bei 100° verlieren sie alles Krystallwasser, bei 300° werden sie schwarz, lässt man die Luft hinzutreten, so wird der Rückstand orangeroth und stellt ein Gemenge von kohlens. Kali und Uranoxyd-Kali dar. — Da man aus diesem Salze weder die Oxals. durch Chlorcalcium vollständig fällen kann, ohne zugleich etwas Uranoxyd-Kalk zu bilden, noch das Uranoxyd durch Alkalien rein fällbar ist, so musste man Behufs der Analyse das Salz durch Calcination zerstören, den Rückstand in Salzs. lösen, die Lösung in einer Flasche zur

Trockne abdampfen, und dann unter steigender Erhitzung einen Strom von Wasserstoffgas darüberleiten, bis Alles in ein Gemenge von Chlorkalium und Uranoxydul verwandelt ist, aus dem sich dann letzteres leicht abscheiden lässt. Die Oxals. wurde bestimmt, indem man das Salz mit saurem chroms. Kali mengte, mit Schwefels. übergoss und nun, zuletzt unter Erhitzung des Gefässes, die entwickelte Kohlensäure in einem Kaliapparate auffing. Man erhielt so:

C_2O_3	24,16	25,30	2 =	900,00	24,91
U_2O_3	50,54	49,30	1 =	1785,75	49,40
KO	15,92	15,81	1 =	589,91	16,35
H_2O	9,40	9,30	3 =	337,50	9,34
				3613,16	100,00

Diese Resultate stimmen ganz mit PELIGOT überein.

Eine andere Verbindung erhält man, wenn man das oxals. Uranoxyd in einem Ueberschusse von oxals. Kali auflöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das neue Doppelsalz fast vollkommen in kleinen, luftbeständigen Krystallgruppen ab, deren Lösung sich so wenig, wie die des vorigen Salzes im Lichte verändert. Das Salz wurde ganz wie das vorige analysirt und man erhielt:

C_2O_3	25,91	25,34	5 =	2250,0	25,81
U_2O_3	40,06	40,94	2 =	3571,5	40,97
KaO	19,93	19,48	3 =	1769,7	20,30
Aq.	13,09		10 =	1025,0	12,92
				8716,2	100,00

Kohlens. Uranoxyd-Kali: Man fällt salpeters. Uranoxyd durch Aetzkali, wäscht den N. aus, löst ihn in doppeltkohlens. Kali auf und concentrirt die Lösung bei gelinder Wärme. Die sich absetzenden gelben Krystallkrusten reinigt man durch Umkrystallisiren. Das Doppelsalz ist in Alkohol unlöslich; 100 Th. W. von 15° lösen 7,4 Th.; kochendes W. wirkt z. Th. zersetzend, wenn das kohlens. Kali nicht im Ueberschusse ist. Verdünnt man die wässrige Lösung mit vielem W., so trübt sie sich und setzt Flocken von Uranoxyd-Kali ab. Kleine Mengen von Säuren fällen die Lösung gerade so, wie kohlens. Alkalien die salpeters. Uranoxydlösung; Aetzkali scheidet alles Uran als Uranoxyd-Kali aus. Bei 300° giebt das Salz Kohlens. ab und färbt sich durch Bildung von Uranoxyd-Kali orange. Bei der Analyse wurde die bei der Zersetzung entweichende Kohlens. und das Wasser wie bei der organischen Analyse, das Uran aber durch Glühen als Uranoxydul, das Kali als Chlorkalium bestimmt.

CO_2	21,83	3 = 825,00	21,76
U_2O_3	47,13	1 = 1785,75	47,11
KaO	31,12	2 = 1179,82	31,13
Aq.	0,40		
		3790,57	100,00

Kohlens. Uranoxyd-Natron lässt sich ganz eben so darstellen.

Kohlens. Uranoxyd-Ammoniak wird auf dieselbe Weise erhalten, nur muss die Digestion des Uranoxyd-Ammoniaks mit kohlens. Ammoniak bei 60—70° und bei Ueberschuss des erstern geschehen. Das Filtrat setzt beim Erkalten citronengelbe körnige Krystalle ab. Das Doppelsalz zersetzt sich langsam an der Luft und wird orangegelb. In verschlossenen Gefässen und in einer Atmosphäre, die etwas kohlens. Ammoniak enthält, ist es beständig. Bei 100° ist die Zersetzung schneller und bei 200—225° sehr plötzlich unter Entwicklung von W., kohlens. Ammoniak und Hinterlassung eines orangefarbigen Rückstandes, der nur sehr schwer von den letzten Spuren kohlens. Ammoniaks zu befreien ist, dagegen bei 300° endlich in ziegelrothes wasserfreies Uranoxyd übergeht. Erhitzt man sehr schnell, so ist der Rückstand pyrophorisches Uranoxydul. — 5 Th. des Doppelsalzes lösen sich in 100 W. von 15°; in kohlens. Ammoniak ist es etwas löslicher. Kocht man die wässrige Lösung, so entwickelt sich kohlens. Ammoniak und Uranoxydhydrat mit etwa 2 p. c. Ammoniakgehalt fällt nieder. Das Uran wurde als grünes Oxyd, die übrigen Bestandtheile durch Verbrennung bestimmt:

CO_2	25,84	24,97	3 = 825,00	25,30
U_2O_3	54,87	54,91	1 = 1785,75	54,76
N_2H_6		12,63	2 = 425,00	13,03
Aq.	7,68	7,84	2 = 225,00	6,91
			3260,75	100,00

Kohlens. Uranoxyd scheint für sich nicht bestehen zu können. Uranoxydhydrat absorbirt keine Kohlens.; fällt man Uranoxydsalze mit kohlens. Alkalien, so giebt der N. seine Kohlens. schon beim Waschen ab. Der Verf. erhielt aus salpeters. Uranoxyd einen dem Uranoxydhydrat gleichenden N., der nach dem Waschen und Trocknen an der Luft 82 p. c. Uranoxyd, 10,5 Wasser, 3,8 Kohlens. und 3,7 Kali enthielt, also ein Uranoxydhydrat war, gemengt mit doppeltkohlens. Kali.

Salpeters. Uranoxyd. Der Verf. bestätigt hier nur kurz Peligot's Resultate. Ein saures Salz existirt nicht, auch keine Doppelsalze mit Alkalien.

Schwefels. Uranoxyd stellte E. dar, indem er das salpeters. Salz mit Schwefels. behandelte, zur Trockne abrauchte, in W. wieder auflöste, die Lösung zur Syrupsconsistenz concentrirte und dann ruhig hinstellte. Nach einiger Zeit krystallisirt das Salz recht gut. Die Krystalle efloresciren etwas,

verlieren aber selbst bei 100° ihr W. nicht ganz, was erst gegen 300° vollständig geschieht. 100 Th. W. von 22° lösen 21—22 Th., bei 100° 34—36 Theile des Salzes auf, auch in Alkohol ist es löslich. In einem Wasserstoffstrome erhitzt gab es erst W. und schweflige S., dann Schwefelwasserstoff und Schwefel; reines Uranoxydul blieb zurück. Das krystallisirte Salz besteht aus:

SO_3	18,59	18,72	18,15	1 =	501,16	18,69
U_2O_3	66,47	66,93	67,09	1 =	1785,75	66,59
Aq.	14,94	14,35	14,76	3½ =	393,75	14,72
	100,00	100,00	100,00		1680,56	100,00

An der Luft geht ½ Aequiv. W. fort; bei 100° 2½ Aeq. (10½ p. c.); dass so weit entwässerte Salz zieht an der Luft das W. wieder an, aber nur 3 Aeq. im Ganzen.

Schwefels. Uranoxyd-Kali krystallisirt aus gemischten Lösungen von schwefels. Uranoxyd und schwefels. Kali und lässt sich leicht reinigen, da es in heissem W. viel löslicher ist, als in kaltem. Es bildet luftbeständige, citronengelbe Krystallkrusten. 100 Th. W. lösen bei 22° 11 Th., bei 100° 196 Theile. Bei 120° geht alles Krystallwasser fort, nachher zersetzt sich aber das Salz selbst bei angehendem Rothglühen nicht. In Wasserstoff erhitzt verhält es sich wie schwefels. Uranoxyd. Das Salz besteht aus:

SO_3	27,77	2 =	1002,32	27,81
U_2O_3	48,90	1 =	1785,75	49,58
KaO	16,64	1 =	589,92	16,37
Aq.	6,52	2 =	225,00	6,24
			3603,99	100,00

Berzelius giebt bekanntlich 3 Doppelsalze des schwefels. Uranoxyds mit schwefels. Kali an, deren keines obige Zusammensetzung hat. Dem Verf. gelang es nicht, diese Doppelsalze nach Berzelius darzustellen.

Verbindung der Schwefels. mit dem grünen Uranoxyd. Das grüne Uranoxyd löst sich bei gelinder Wärme in Schwefels. auf; verdampft man und erhitzt bis zu Verjagung aller freien S., so hat man dann eine hellgrüne, mit grüner Farbe in W. lösliche Masse, welche bei starker Erhitzung unter Entwicklung schwefliger S. in schwefels. Uranoxyd übergeht. Man kann das schwefels. Uranoxyd sehr gut auf diese Weise darstellen. Die Verbindung besteht im Mittel aus 28 Schwefels. und 72 grünem Uranoxyd; also ein basisches Salz. Nach Peligot's Betrachtungsweise wäre es eine Verbindung von Oxydul- und Oxydsalz in folgendem Verhältnisse: $2\,[SO_3, U_2\,O_3] + U_2\,O_2, 2\,SO_3$.

Schwefels. Uranoxydul. Verdünnt man die Lösung des grünen Uranoxyds in überschüssiger Schwefelsäure und stellt sie ins Vacuum,

so scheiden sich grüne Krystalle ab. Die Flüssigkeit ist hellgrün und enthält viel schwefels. Uranoxyd. Das grüne Salz erhält man noch leichter, wenn man die saure schwefels. Auflösung mit alkoholhaltigem W. verdünnt und ins Sonnenlicht stellt. Dabei reducirt sich auch das Oxydsalz. Die Krystalle lassen sich auf Filterpapier an der Luft trocknen. Sie sind luftbeständig. In Rothglühhitze entwickeln sie Schwefels. und verwandeln sich in schwefels. Uranoxyd. Durch Wasser wird es zersetzt und ein unlösliches basisches schwefels. Uranoxydul abgeschieden, während die Flüss. an der Luft schnell gelb wird und dann das basische Salz wieder auflöst. In verdünnter Schwefels. und Salzs. löst sich das schwefels. Uranoxydul gut auf, sehr wenig in concentrirten Säuren. Nach PELIGOT enthält es 4 At. Wasser; der Verf. konnte nur zwei finden. Er bestimmte das Uran als grünes Oxyd durch Erhitzen des Salzes in Wasserstoffgas.

UO	53,34	52,43	53,38	52,93	1 =	842,875	53,72
SO_3	32,26	31,40	31,98	31,77	1 =	501,160	31,94
Aq.	14,40	16,17	14,64	15,30	2 =	225,000	14,34
	100,00	100,00	100,00	100,00		1569,035	100,00

In einigen Versuchen, die der Verf. anstellte, um durch Behandlung eines Gemenges von schwefels. Uranoxydul und Manganhyperoxyd von bekanntem Gehalte mit Salzs., Einleiten des entwickelten Chlors in schweflige Säure und Bestimmung der erzeugten Schwefels. die Sauerstoffmenge zu ermitteln, welche das schwefels. Uranoxydul aufnimmt, um zu Oxydsalze zu werden, gaben auf 100 Oxydulsalz 2,43; 2,51; 2,71 Sauerstoff. Der Rechnung nach hätten 3,17 erhalten werden müssen.

Basisch schwefels. Uranoxydul scheidet sich ab, wenn man eine Auflösung von schwefels. Uranoxyd in schwachem Alkohol dem Sonnenlichte aussetzt. Es setzt sich als hellgrünes Pulver ab, während die Flüssigkeit sich entfärbt und Aldehydgeruch annimmt. Man trocknet es im Vacuo. Das basische Salz wird durch vieles Wasser zersetzt. Im Kochen wird es schwarz und immer basischer, während die Flüssigkeit sauer wird. Es besteht aus:

UO	71,53		2 =	1685,75	69,92
SO_3	19,12	19,22	1 =	501,16	20,73
Aq.			2 =	225,00	9,33
				2411,91	100,00

Dasselbe basische Salz bildet sich bei Behandlung des neutralen schwefels. Uranoxyduls mit Wasser.

Der Verf. führt hier noch an, dass PELIGOT'S Ansicht von der Constitution des Uranoxyds = $(U_2\ O_2)\ O$ dadurch eine Bestätigung erhalte, dass sich das durch Calcination des oxals. Uranoxyds in verschlossenen Ge-

fässen dargestellte Uranoxydul ohne alle Gasentwicklung unter Abscheidung von metallischem Silber in salpeters. Silberlösung zu salpeters. Uranoxyd auflöse.

Ueber die quantitative Bestimmung des Urans. Gewöhnlich bestimmt man es als grünes Oxyd, indem man es durch Ammoniak fällt und den Niederschlag glüht. Zuweilen reisst dabei das niederfallende Uranoxyd wegen seiner Verwandtschaft zu Alkalien Spuren anderer Basen z. B. Kalk und Baryt mit nieder. In jedem Falle ist der Ammoniakniederschlag mit ammoniakalischem Wasser auszuwaschen, da er bei Anwendung reinen W. leicht durch das Filter geht. — Durch Schwefelwasserstoff kann man das Uran von vielen Metallen trennen. — Von Eisenoxyd kann man das Uranoxyd leicht durch kohlens. Ammoniak trennen, in dem es löslich ist. — Von Mangan, Zink, Kobalt und Nickel kann die Trennung durch kohlens. Kali oder Natron geschehen. Die kohlens. Salze jener Metalle sind in kohlens. Alkalien unlöslich, dagegen löst sich Uranoxydkali in doppelkohlens. Kali auf. Man fällt also mit Aetzkali und behandelt den Niederschlag mit doppelkohlens. Kali, oder man fällt durch kohlens. Kali im Ueberschusse, filtrirt und wäscht den Niederschlag, bis das Wasser ungefärbt durchgeht; in beiden Fällen geht das Uran in Auflösung. Diese Methode gelingt auch bei Gegenwart von Phosphors., nur ist dann mehr kohlensaures Kali zur Auflösung erforderlich. Ist Eisenoxyd da, so bindet dieses die Phosphorsäure. Man kann das Uranoxyd von Phosphors. und Arseniksäure dadurch trennen, dass man in überschüssigem kohlens. Kali auflöst und durch salpeters. Eisenoxyd fällt. — Aus der Auflösung in kohlens. Alkali fällt man das Uran am besten als Uranoxyd-Kali durch Aetzkalizusatz, wäscht den N. mit viel W. aus, löst ihn wieder in Salzs., fällt durch Ammoniak u. s. w. Besser noch wird die salzs. Lösung des Uranoxyd-Kalis eingetrocknet, der Rückstand in einem Platintiegel mit durchbohrtem Deckel durch Wasserstoffgas reducirt und aus dem Rückstande das Chlorkalium weggewaschen. Der Verf. hat sich von der Genauigkeit dieses Verfahrens überzeugt. Er löste z. B. 0,594 grünes Uranoxyd und 0,882 Zinkoxyd in Salpeters., fällte die möglichst neutrale Lösung durch kohlens. Kali, wusch den N. mit heissem Wasser wie oben aus und glühte ihn dann. Er erhielt 0,883 Zinkoxyd, welches nur noch Spuren von urans. Zinkoxyd enthielt. Das Filtrat wurde durch Aetzkali gefällt u. s. w., man erhielt 0,599 grünes Uranoxyd. — Um aus der Farbe der Auflösung des kohlens. Uranoxyds in kohlens. Kali annähernd quantitative Schlüsse machen zu können, bemerkt E., dass eine Lösung von 1 Th. kohlens. Uranoxydkali in 666 Th. W. stark gelb. in 1332 Th. blassgelb, in 2664 Th. noch merklich gelb gefärbt ist, im letzten Falle auch durch Kali noch nach einiger Zeit orange-

farbige Flocken giebt. 1 Th. des Doppelsalzes in 10,000 Th. W. giebt zwar keine Färbung mehr, aber die Lösung wird mit Aetzkali opalescirend und setzt selbst nach mehren Stunden orangegelbe Flocken ab. 1 Th. des Doppelsalzes ist aber = 0,47 Uranoxyd. *(Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. V. 1842. Juin p. 189—223).*

Ueber die Constitution der Weinsäure (fünfte Abhandlung über die Typen), von Dumas & Piria.

Alle Beobachtungen über den Sauerstoffgehalt anorganischer und organischer Körper deuten übereinstimmend darauf hin, dass die Flüchtigkeit eines Körpers mit der Zahl seiner Sauerstoffatome abnimmt, dagegen bei organischen Körpern das Bestreben in einfachere Verbindungen zu zerfallen, mit der Zahl der Sauerstoffatome wächst. Weinsäure und Citronens. sind beide nicht unzersetzt flüchtig, metamorphosiren sich aber ziemlich leicht in andere Verbindungen, müssen also wahrscheinlich viel Sauerstoffatome enthalten, wie diess auch durch die neueren Annahmen über ihre eigentliche Zusammensetzung bestätigt wird. Die Formeln $C_8\ H_4\ O_8$ und $C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$ für wasserfreie Weinsäure und Citronensäure sind nun zwar richtig, sie erklären aber nach den Verf. noch nicht das eigenthümliche Verhalten dieser Säuren zu Wasser und zu Basen. Es scheint, als ob man zu einer bessern Erklärung kommen würde, wenn man z. B. die Weinsäure entweder als eine der Benzoëunterschwefels. analoge Oxalessigsäure = $C_4\ H_4\ O_3 + C_4\ O_5$ ansieht, oder in derselben die Anwesenheit eines *acide conjugué* nach Gerhardt annimmt, welches analog ist dem Nitrobenzin, der Benzoësalpeters. = $C_{14}\ H_4\ (N_2\ O_4)\ O_3$ u. s. w., so dass sich daher die Formel der wasserfreien Weinsäure, ganz analog den die Sättigungscapacität der Benzoëschwefels. und der von Melsens entdeckten Essigschwefelsäure *(acide sulfoacétique)* erklärenden Formeln $C_{14}\ H_4\ (SO_2)\ O_3 + SO_3$ und $C_4\ H_4\ (SO_2)\ O_3 + SO_3$, folgendermaassen aus Oxals. und Essigs. construiren lassen würde: $C_4\ H_4\ (C_2\ O_2)\ O_3 + C_2\ O_3$. Die wasserfreie Weins. wäre dann ganz gleich einer Benzoëschwefels., in der die Stelle der Benzoës. durch Essigs., der Schwefels. durch Oxals., der Copula SO_2 durch $C_2\ O_2$ eingenommen wird; sie ist dann also zusammengesetzt aus 1 Atom Oxals., welche sich mit 1 At. Basis verbindet und aus 1 At. einer copulirten Essigsäure $C_4\ H_4\ (C_2\ O_2)\ O_3$, welche, wie die gewöhnliche Essigs., neutrale Salze mit 1 und basische Salze mit 3 At. Basis bildet. Hiernach würde also die krystallisirte Weinsäure sein = $3\ H_2O,\ C_4\ H_4\ (C_2\ O_2)\ O_3 + C_2\ O_3,\ H_2O$ und dieser Formel ganz die Zusammensetzung des

wasserfreien Brechweinsteins entsprechen. Diese Verbindungen wären aber eigentlich basische in Bezug auf die Essigsäure. Die wirklich neutralen wasserfreien Salze würden $= RO, C_4 H_4 (C_2 O_2) O_3 + C_2 O_3, RO$ sein müssen; sie können aber ohne Wasser nicht bestehen, da die zu völliger Entfernung des Wassers nöthige Wärme unter dem Einflusse der Basis bereits ein Zerfallen der Weinsäure in Oxals. und Essigs. bewirkt. Dieses Zerfallen ist noch deutlicher, wenn man basische Salze nach obiger Formel mit Alkalien darstellen will, es tritt dann schon beim Abdampfen ein; nur wenn so schwache metallische Basen, wie im Brechweinsteine und den analogen Salzen vorhanden sind, ist die Entwässerung des basischen Salzes ohne Zersetzung möglich.

Ganz ähnliche Betrachtungen lassen sich auch auf die Citronens. anwenden, welche als eine Verbindung von Weinsäure mit noch einem Atom Essigs. $= C_2 O_3 + C_4 H_4 (C_2 O_2) O_3 + C_4 H_6 O_3$ angesehen werden kann, daher denn auch die wirklich neutralen Salze 3 Atome Basis enthalten müssen, wie das wasserfreie Silber- und Natronsalz; durch Aetzkali wird die Citronensäure in 2 At. Oxals. und 2 At. Essigs. zerlegt, durch Bleihyperoxyd in Oxals., Kohlens. und Ameisens. — Da indessen Walter mit einer Arbeit über die Zersetzung der Citronensäure durch Schwefelsäure, Gay-Lussac mit dem Verhalten der Citronens. zu Chlor, Cahours mit der Einwirkung des Broms auf Citronens. beschäftigt sind, so wollen die Verf. erst die Publication dieser Arbeiten abwarten und erst, wenn dadurch die Formel der Citronens. nicht festgestellt worden sein sollte, ihre Arbeit auch über diese Säure ausdehnen.

Erhitzt man Weins. mit wenig Schwefels., so entwickeln sich Kohlens., Kohlenoxyd, schweflige S. und die Resultate sind offenbar sehr complicirt. Nimmt man aber viel concentrirte oder am besten rauchende Schwefels. und erwärmt vorsichtig, so wird unter Entwicklung von Kohlenoxyd und schwefliger S., ohne Spur von Kohlens., die Weinsäure zerstört, ohne dass sich die Schwefels. färbt. Nur zuletzt tritt etwas Kohlens. auf, aber wohl nur als Oxydationsproduct des Kohlenoxyds durch die schweflige Säure. Das Volumenverhältniss der schwefligen S. zum Kohlenoxydgas ist = 1 : 4. Es bildet sich dabei eine neue Verbindung, welche die Elemente der Schwefels. enthält. Aehnlich verhält sich die Citronensäure. Walter wird nächstens über alle diese Verhältnisse eine Arbeit publiciren.

Zu Bestätigung ihrer oben aufgestellten Ansicht über die Constitution der Weinsäure begnügten sich die Verf. mit der Untersuchung einer Anzahl weins. Salze.

Cremor tartari. Bei Wiederholung der Analyse dieser Salze führten die Verf. einen neuerlich gethanen Vorschlag aus, nämlich bei Analyse

alkalischer Salze das Zurückhalten von Kohlens. durch die Basis durch Beimengung von Antimonoxyd oder antimoniger Säure zu verhüten. Sie fanden den Vorschlag vollkommen zweckmässig, nur ist die Verbrennung zuletzt etwas träge und man muss das Gemenge des Salzes mit Antimonoxyd mit sehr viel Kupferoxyd mengen, wenn nicht zuletzt die Glasröhren durch das geschmolzene Antimonoxyd angegriffen werden sollen. Die Analyse gab:

C	25,1	8 =	600,0	25,5
H	3,0	10 =	62,5	2,7
O		11 =	1100,0	
KaO		1 =	590,0	
			2352,5	

also $C_2\ O_3$, KaO + $C_4\ H_4\ (C_2\ O_2)\ O_3$, 3 H_2O.

Neutrales weins. Kali. Dieses Salz ist keineswegs wasserfrei; analysirt man es nämlich unter Anwendung von Antimonoxyd, so erhält man:

C	20,17	8 =	600,0	20,4
H	2,20	10 =	62,5	2,1
O		11 =	1100,0	
KO		2 =	1179,8	
			2942,3	

es ist also = $C_8\ H_8\ O_{10}$, 2 KO, H_2O oder $C_2\ O_3$, KO + $C_4\ H_4\ (C_2\ O_2)\ O_3$, KO, 2 H_2O + aq. und enthält demnach 1 At. Krystallwasser oder 3,8 p. c. In der That verliert es auch bei 180° im trocknen Luftstrome 3,8 p. c. Wasser. Bei 200—220° verliert es noch 5—5,5 p. c. und zersetzt sich unter Entwicklung von Gasen, welche nach Aceton riechen und Bildung von kohlens. Kali, aber ohne sich zu färben.

Saures weins. Natron; die Analysen mit Antimonoxyd gaben:

C	25,01	24,6	8 =	600,0	25,2
H	3,78	4,0	14 =	87,5	3,8
O			13 =	1300,0	54,6
NaO			1 =	390,9	16,4
				2378,4	100,0

Das Salz verliert auch in der That bei 108° in trockner Luft 9,5 p. c. W., ist also = $C_2\ O_3$, NaO + $C_4\ H_4\ (C_2\ O_2)$, 3 H_2O + 2 aq. oder $C_8\ H_8\ O_{10}$, NaO, H_2O + 2 aq.

Neutrales weins. Natron verliert im trocknen Luftstrome bei 180° nicht ganz 16 p. c. W., u. giebt, mit Anwendung von Antimonoxyd analysirt:

C	20,03	20,08	8 =	600,0	20,8
H	3,60	3,52	16 =	100,0	3,5
O			14 =	1400,0	
NaO			2 =	781,8	
				2881,8	

es enthält also 4 At. Krystallwasser und ist = $C_8 H_8 O_{10}$, 2 NaO + 4 aq oder $C_2 O_3$, NaO + $C_4 H_4 (C_2 O_2) O_3$, NaO, 2 H_2O + 4aq.

Saures weins. Ammoniak gab:

C	28,8	8 =	600,0	28,4
H	5,6	18 =	112,5	5,4
O		12 =	1200,0	57,4
N		2 =	177,0	8,5
			2089,5	100,0

ist also = $C_8 H_8 O_{10}$, $N_2 H_8O$, H_2O oder $C_2 O_3$, $N_2 H_8O$ + $C_4 H_4 (C_2 O_2) O_3$, 3 H_2O.

Neutrales weins. Ammoniak, krystallisirt, gab:

C	25,7	8 =	600,0	26,0
H	6,6	24 =	150,0	6,5
O		12 =	1200,0	52,2
N		4 =	354,0	15,3
			2304,0	100,0

ist also = $C_8 H_8 O_{10}$, 2 $N_2 H_8O$ oder $C_2 O_3$, $N_2 H_8O$ + $C_4 H_4 (C_2 O_2) O_3$, $N_2 H_8O$, 2 H_2O.

Weinsaures Kali-Natron (Seignettesalz) enthält 7 Atome Krystallwasser, denn es verliert bei 155° im trocknen Luftstrome 23,05 p. c. Wasser — während es sich schon bei 175° zu zersetzen beginnt, u. giebt bei der Analyse mit Anwendung von Antimonoxyd:

C	17,1	8 =	600,0	17,6
H	4,3	22 =	137,5	4,0
O		17 =	1700,0	49,6
KaO		1 =	590,0	17,2
NaO		1 =	390,9	11,4
			3418,4	100,0

es ist also = $C_8 H_8 O_{10}$, KaO, NaO, 7aq oder $C_2 O_3$, KaO + $C_4 H_4 (C_2 O_2) O_3$, NaO, 2 H_2O + 7aq.

Krystall. weins. Kali-Ammoniak (*tartarus ammoniatus*), verliert bei 140° in trockner Luft 12,4 p. c.; ist der Verlust = $N_2 H_8O$, so muss er 12,1 p. c. betragen, und der Rückstand *Cremor tartari* sein; letzteres war in der That der Fall, denn er enthielt 25,7 C und 2,6 H.

Kryst. neutr. weins. Kalk enthält, wie schon GAY-LUSSAC fand, 8 Atome Krystallwasser. Er gab 14,6 C und 4,7 H, die Formel $C_8 H_8$, O_{10}, 2 CaO, 8aq verlangt 13,8 C, 4,6 H.

Kryst. neutr. weins. Kupferoxyd enthält 6 At. Krystallwasser; man fand:

C	18,2	8	=	600,0*	18.3
H	3,8	20	=	125,0	3,7
O		16	=	1600,0	48,3
CaO	29,8	2	=	991,4	29,7
				3328,4	100,0

die Formel ist also C_8 H_8 O_{10}, 2 CuO + 6 aq**.

Methylenweinsäure:

C	36,6	10	=	765,2	37,0
H	5,2	16	=	100,0	4,8
O		12	=	1200,0	58,2
				2065,2	100,0

also C_8 H_8 O_{10}, C_2 H_6O, H_2O.

Methylenweinsaures Kali, mit Hülfe von Antimonoxyd analysirt, gab:

C	30,4	30,3	10	=	765,0	30,9
H	4,0	3,8	14	=	87,5	3,4
O			11	=	1100,0	
KaO			1	=	590,0	
					2542,5	

also C_8 H_8 O_{10}, KO, C_2 H_6O. Krystallisirt scheint dieses Salz 1 At. Krystallwasser zu enthalten, denn nach GUÉRIN verliert das krystallisirte Salz im trocknen Vacuo 4,2 p. c. Wasser.

Paramethylenweinsäure:

C	35,2	35,1	10	=	765,2	35,1
H	5,1		18	=	112,5	5,1
O			13	=	1300,0	59,8
					2177,7	100,0

= C_8 H_8 O_{10}, C_2 H_6O, H_2O + aq.

(Schluss folgt.)

Ueber das Nicotin, von BARRAL.

Der Verfasser hat das Nicotin auf eine andere Weise dargestellt, als ORTIGOSA. Er nahm 20 Kilogr. trockne elsässer Tabaksblätter, zerschnitt sie, digerirte sie drei Tage lang mit schwefelsäurehaltigem Wasser, presste

---

* Diese und die folgenden Analysen sind, nach dem angewendeten Kohlenstoffatomgewichte zu schliessen, älteren Ursprungs. D. Red.

** Die Uebersetzung der Formeln in die der oben entwickelten Ansicht der Verf. entsprechenden, lassen wir von jetzt an weg, da sie nach den gegebenen Beispielen leicht zu ergänzen ist. D. Red.

ab, wiederholte diess, bis die Blätter alle Schärfe verloren hatten, destillirte dann die zur Hälfte abgerauchten Auszüge über Kalk, schüttelte das Destillat mit Aether und wiederholte diese Procedur mit dem Destillationsrückstande, bis er nicht mehr bitter schmeckte. Die vereinigten ätherischen Tincturen liess er 14 Tage lang bei einer allmälig bis 140° steigenden Temperatur stehen. Der Rückstand wurde in einem Strome von trocknem Wasserstoffgase über Kalk destillirt (bei 190° aus einer im Oelbade stehenden Retorte) und das Destillat in einer trocknen Flasche aufgefangen. Nochmalige Destillation auf gleiche Weise liefert das Nicotin farblos und völlig frei von Wasser und Ammoniak.

B. fand das reine Nicotin farblos, beweglich, an der Luft braun und dick werdend, von scharfem Geruche (nicht tabakähnlich) und brennendem Geschmacke, bei — 10° noch nicht erstarrend, bei 250° sich unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes verflüchtigend. Es reagirt alkalisch, verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit Säuren, auch direct mit den Wasserstoffsäuren; die Salze sind zerfliesslich, in Aether unlöslich, einige Doppelsalze krystallisiren gut. Thonerde und Metalloxyde werden vom Nicotin gefällt.

Die Analysen gaben dieselben Resultate, wie sie Ortigosa erhielt; nämlich 73,33 C, 9,42 H und 17,04 N.

Das salzsaure Nicotin kann nur bei Anwendung trocknen salzsauren Gases zur Darstellung wasserfrei und in langen Nadeln erhalten werden, die weiss, sehr flüchtig, zerfliesslich, in Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind, und 29,74 p. c. Salzsäure enthalten, woraus das Atomgewicht des Nicotins = 1075,21. Im Platindoppelsalze fand B. 34,25 Pt, 36,6 Cb, 21,12 C, 3,22 H, 4,81 N; woraus das Atomgewicht des Nicotins zu 1026,6 folgt. — Das Nicotin giebt auch Doppelsalze mit den Chloriden des Quecksilbers, Zinns und Eisens. (*Comptes rendus* 1842. *pr. Sem. p.* 224.)

Kleinere Mittheilungen.

Oxydationsproducte des Leims. Persoz hat Leim mit Schwefelsäure und chroms. Kali destillirt und dabei als Producte zuerst Kohlensäure, nachher Blausäure erhalten. Der Rückstand enthielt Chromalaun und schwefels. Ammoniak; so dass also der Leim durch die Oxydation nur Kohlensäure, Blausäure und Ammoniak geliefert zu haben scheint. (*Comptes rendus. XIII. p.* 141.)

Pulverisiren der Salze. Manche schwer zu pulverisirende, aber in Weingeist unlösliche Salze kann man nach du Menil leicht zu feinem Pulver bringen, wenn man ihre concentrirte wässrige Lösung mit viel Weingeist schüttelt, das abgeschiedene fein krystallinische Pulver aber trocknet und weiter reibt. (*Arch. der Pharm. XXXI. S.* 189.)

Intelligenz-Blatt.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr.
Alle hier und in der Zeitschrift selbst angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in Leipzig zu beziehen.

Apothekenverkauf.

Die privilegirte einzige Apotheke einer lebhaften freundlichen ausserhalb Preussen belegenen Stadt von circa 7000 Einwohnern, zu deren Uebernahme eine baare Anzahlung von circa 10,000 bis 12,000 Rthlr. erforderlich ist, soll verkauft werden. Nähere Nachweisung hierüber wird Herr Eduard Gressler zu Erfurt, Johannisstrasse No. 1167 auf *frankirte* Anfragen zu ertheilen die Gefälligkeit haben.

Verkauf einer Apotheke.

Die zu Danzig auf dem Langenmarkte belegene Grünau'sche, vormals Lichtenberg'sche Apotheke, genannt die Rathsapotheke, zu welcher eine im Hypothekenbuche eingetragene Apotheken-Gerechtigkeit und ein drei Stock hohes massives Wohnhaus gehört, soll mit den vorhandenen Geräthschaften, Utensilien, einfachen und zusammengesetzten Arzneimitteln im Wege der Privat-Licitation in dem dazu auf den **20. December d. J.** in den Vormittagsstunden von 10 bis 12 Uhr bestimmten Termine an den Meistbietenden verkauft werden. Die Kauflustigen werden ersucht, sich wegen der Verkaufsbedingungen an den Herrn Medicinal-Assessor Lichtenberg zu wenden, bei welchem sie auch ihre Kaufofferte schon vor dem Termine abgeben können.

Danzig, den 17. November 1842.

Bei **Fr. Schulthess** in **Zürich** ist nun vollständig erschienen:

Die Physik in ausführlicher populärer Darstellung.

Nach dem gegenwärtigen Zustande dieser Wissenschaft mit den bis auf die neueste Zeit darin gemachten Erfindungen und Entdeckungen für die Gebildeten beiderlei Geschlechtes bearbeitet von **Dr. H. J. M. v. Poppe**, Hofrath und Professor in Tübingen etc.

2 Bände. 8. mit 292 Abbildungen auf 20 Tafeln.

5 fl. 24 kr. oder 2 Rthlr. 15 ngr.

Dieses mit ausgezeichnetem Beifall aufgenommene Werk wird bereits allgemein als das beste populäre Werk über Physik anerkannt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

17. December 1842. №. 56.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

Ueber die Constitution der Weinsäure (fünfte Abhandlung über die Typen), von Dumas & Piria (Schluss).

Aetherweinsaures Kali gab unter Anwendung von Antimonoxyd:

C	33,9	12 =	918,0	33,7
H	4,5	18 =	112,5	4,1
O		11 =	1100,0	
KO		1 =	590,0	
			2720,5	

also $C_8 H_8 O_{10}$, KaO, $C_4 H_{10} O$.

Brechweinstein, ganz vorzüglich schöne und reine Krystalle von verschiedenen Bereitungen gaben:

C	14,3	14,0	14,44	14,42	8 =	600,0	14,1
H	1,5	1,5	1,49	1,52	10 =	62,5	1,5
O					11 =	1100,0	
Sb_2O_3					1 =	1912,9	
KaO					1 =	590,0	
						4265,4	

Nach den Verf. enthält also der Brechweinstein 1 At. W. weniger, als man annimmt, und seine Formel ist: $C_8 H_8 O_{10}$, $Sb_2 O_3$, KaO + aq. oder $C_2 O_3$, KaO + $C_4 H_4 (C_2 O_2) O_3$, $Sb_2 O_3$ + 3 aq. Die Gegenwart des Antimonoxyds in diesem Salze befördert die vollständige Austreibung der Kohlensäure bei der Analyse ungemein. Der Brechweinstein lässt sich, gepulvert, in einem trocknen Luftstrome recht gut bis 220° erhitzen, ohne selbst nach längerer Dauer sich zu färben; bei 235° dagegen tritt Zersetzung ein. Durch mehrstündige Erhitzung auf 220° verliert er 7,4—7,7 p. c. Wasser und der Rückstand enthält dann noch:

C	15,57	15,63	15,64	15,68
H	0,69	0,69	0,90	0,88

was vollkommen mit der Formel $C_8 H_4 O_8$, KO, $Sb_2 O_3$ übereinstimmt. Durch mehrstündige Erwärmung auf 100° im trocknen Luftstrome verliert der kryst. Brechweinstein nicht über 2,39 und bei 108° nicht über 2,73 p. c. Wasser, also durchaus nicht mehr als 1 Atom. Das bei 100° entwässerte Salz gab auch:

C	14,75	14,81
H	1,22	1,26

was mit der Formel $C_8 H_8 O_{10}$, KO, $Sb_2 O_3$ ganz gut übereinstimmt.

Weinsaures Antimonoxyd-Natron ist sehr hygroskopisch; das lufttrockne Salz enthält:

C	14,3	14,3	8 =	600,0	14,76
H	1,6	1,6	10 =	62,5	1,54
O			11 =	1100,0	
Sb_2O_3			1 =	1912,9	
NaO			1 =	390,9	
				4066,3	

es entspricht also ganz dem Brechweinstein. Bei 220° verliert es 8,4 p. c. Wasser; 3 At. betragen 7,8 p. c.

Weins. Antimonoxyd-Ammoniak entspricht ebenfalls dem Kalisalze, es besteht in krystall. Zustande aus:

C	15,2	15,2	8 =	600,0	15,00
H	3,0	2,9	18 =	112,5	2,80
N	4,6		2 =	177,0	4,41
O			12 =	1200,0	
Sb_2O_3			1 =	1912,9	
				4002,4	

Bei 108° im trocknen Luftstrome verliert es Wasser und Ammoniak zugleich.

Weins. Antimonoxyd-Silberoxyd, enthält kein Krystallwasser, wie Walquist angiebt; denn es besteht, man mag es mit heissem oder kalten Lösungen bereitet haben, constant aus:

C	12,03	12,13	12,16	12,27	8 =	600,0	11,96
H	1,12	1,11	1,06	1,05	8 =	50,0	0,96
O					10 =	1000,0	29,93
Sb_2O_3					1 =	1912,9	38,14
AgO	28,05				1 =	1451,6	28,85
						5014,5	100,00

Der Verlust an Silberoxyd rührt daher, dass das Salz in der Regel von der Darstellung 2—3 p. c. Brechweinstein zurückhält, daher denn auch der Glührückstand schwach alkalisch zu sein pflegt. Das Salz verliert im trocknen Luftstrome bei 150° ohne Farbeveränderung 4,28 p. c., bei 160° unter

leicht gelbröthlicher Färbung 4,4 p. c. W. 2 Atome sind = 4,48 p. c. Das bei 160° getrocknete Silbersalz gab auch 12,43 C; es enthält in der That noch unzersetzte Weins., denn als man es in Alkohol zertheilte und durch Schwefelwasserstoff zersetzte, gab das Filtrat beim Abdampfen Krystalle von Weinsäure, deren Analyse 31,8 C und 4,3 H lieferte.

Weins. Antimonoxyd-Bleioxyd wird vollkommen übereinstimmend erhalten, man mag es mit heissen oder kalten Lösungen darstellen. In beiden Fällen besteht das bei 100° im trocknen Luftstrome getrocknete Salz aus:

C	12,09	12,30	8 =	600,0	12,10
H	1,08	1,19	8 =	50,0	1,01
O			10 =	1000,0	
Sb_2O_3			1 =	1912,9	
SbO			1 =	1394,5	
				4957,4	

Das kalt bereitete lufttrockne Salz verliert im trocknen Luftstrome bei 100° 8,84 p. c., bei 200° 11,7 p. c. W.; es scheint daher $3^1/_2$ At. Krystallwasser zu enthalten. Das heiss bereitete und bei 100° getrocknete Salz verliert bis 230° nur 4,8 p. c. = 2 At. Wasser und ist dann wasserfrei; die Analyse des bei 230° getrockneten Salzes gab auch:

C	12,80	12,74	8 =	600,0	12,68
H	0,58	0,58	4 =	25,0	0,53
O			8 =	800,0	
Sb_2O_3			1 =	1912,9	
PbO			1 =	1394,5	
				4732,4	

Weins. Antimonoxyd-Baryt. Dieses Salz ist insofern merkwürdig, als die Analysen einen Bruchtheil eines Wasseratomes darin andeuten, was, wenn es sich bestätigte, zu einer weitern Erhöhung des Atomgewichts der Weinsäure führen könnte. Das bei 250° im trocknen Luftstrome getrocknete Salz ist wasserfrei und enthält:

C	13,19	8 =	612	14,2
H	0,66	4 =	25	0,58
O		8 =	800	
Sb_2O_3		1 =	1912	
BaO		1 =	956	
			4305	

Der Kohlenstoffverlust kommt daher, dass das im Salze vorhandene Antimonoxyd in diesem Falle nicht alle Kohlens. aus dem Rückstande vertreibt, da das Antimonoxyd mit dem Baryt kein neutrales, sondern ein saures Salz

(*bisel*) bildet; unter dieser Voraussetzung müsste man, wenn die angenommene Formel richtig ist, 13,3 C erhalten. — Das lufttrockne, schuppigkrystallinische Salz enthält:

C	11,76	11,74	8 =	612	12,7
H	1,70	1,75	13 =	81	1,68
O			$12^1/_2$ =	1250	
Sb_2O_3			1 =	1912	
BaO	19,85		1 =	956	19,87
				4811	

es enthält also $2^1/_2$ At. Krystallwasser. — Bei 100° im trocknen Luftstrome verliert das kryst. Salz 8,21 p. c. Wasser; $3^1/_2$ At. würden 8,17 verlangen; bei 250° gehen 10,52 p. c. W. fort, oder $4^1/_2$ At. (= 10,49). (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. V.* 1842 *Juill. p.* 353—392).

Ueber die Schwefelessigsäure, von Melsens.

Man erhält diese, nach Dumas Ansicht, mit der Weinsäure analoge Säure in ihrem Barytsalze, wenn man in einen Ballon krystallisirbare Essigsäure bringt, dieselbe mit Dämpfen wasserfreier Schwefelsäure behandelt, das Product, welches sehr ruhig und fast ohne Gasentwicklung sich bildet, mit kohlens. Baryt sättigt, den schwefels. Baryt abscheidet und die Lösung zur Krystallisation bringt. Das krystall. Barytsalz besteht aus:

C	8,07	4 =	306,08	8,08
H	1,61	10 =	62,40	1,64
O		11 =	1100,00	29,09
S	10,48	2 =	402,32	10,63
BaO	50,67	2 =	1913,76	50,56
			3784,56	100,00

Bei 250° im trocknen Luftstrome verliert das Salz 8,45—8,68 p. c. Wasser, und enthält dann noch:

C	8,56	8,45	8,39	4 =	306,08	8,85
H	0,84	0,76	0,82	4 =	24,96	0,72
O				8 =	800,00	23,43
S		12,36	12,22	2 =	402,32	11,64
BaO		55,67	55,62	2 =	1913,76	55,36
					3457,12	100,00

Das Bleioxydsalz enthielt:

C	6,57	4 =	306,08	6,73
H	1,27	8 =	49,92	1,10
O		10 =	1000,00	
S		2 =	402,32	
PbO	61,26	2 =	2789,00	61,34
			4547,32	

Das Silbersalz ist = $C_4\ H_4\ O_8\ S_2 + 2\ AgO$.

Aus diesen Daten ist nun zu schliessen, dass die freie Säure als $C_4\ H_4\ (SO_2)\ O_3,\ SO_3,\ 5\ H_2O$ zu betrachten ist, so zwar, dass sowohl die Schwefels., als die Essigs., in der H_2 durch SO_2 ersetzt sind, ihre Capacität für Wasser und Basen beibehalten. Das krystall. Barytsalz ist also = $SO_3,\ BaO + C_4\ H_4\ (SO_2)\ O_3,\ BaO + 3\ H_2O$, die wasserfreien Salze = $SO_3,\ RO + C_4\ H_4\ (SO_2)\ O_3,\ RO$.

Die Schwefelessigs. ist von der Weins. indessen darin verschieden, dass sie ihr Wasser bis auf die zwei basischen Atome sehr leicht abgiebt, während die Weins. noch 2 Atome ziemlich hartnäckig zurückhält, so dass die veränderte Essigs., welche in der Weins. dreibasisch auftritt, hier nur einbasisch ist. Ferner zerlegt sich die Essigschwefels. nicht unter denselben Umständen in ihre Bestandtheile, wie Weinsäure. — Die Existenz einer Essigschwefelsäure bietet übrigens eine neue und interessante Analogie zwischen Benzoës. und Essigs. dar. *(Ann. de Ch. et de Phys. trois. Sér. V. Juill.* 1842. *p.* 392—395*)*.

Ueber die Indigsäure und ihre Relation zum Salicin, von Marchand.

Der Verf. gelangte im Allgemeinen zu denselben Resultaten, wie Dumas. Die von ihm untersuchte Säure war nach dem durch Liebig abgeänderten Buff'schen Verf. unter Anwendung von sehr schwacher Salpeters. und reinem, durch die Küpe gewonnenen Indigblau dargestellt. Von einer anhängenden gelben Substanz und Pikrinsalpeters. befreit man sie durch Zersetzung kochender Baryt-, Kali- und Bleisalzlösungen mit conc. Schwefelsäure.

Krystall. Indigsäure verliert bei 120° im Vacuo 10,72 p. c., bei 150° 11,6 p. c., welcher Verlust z. Th. auch aus verflüchtigter Indigsäure besteht. Die so getrocknete Säure besteht aus:

C	45,88	45,27	14 =	1050,0	45,90
H	2,76	2,94	10 =	62,5	2,73
N	7,69	7,69	2 =	175,0	7,65
O	43,67	44,10	10 =	1000,0	43,72
	100,00	100,00		2287,5	100,00

Die krystallisirte Säure dagegen enthielt 42,74 C und 3,57 H, während die Formel C_{14} H_8 N_2 O_9 + 3aq. 41,79 C und 3,48 H fordert. Die kryställ. Säure enthält also 3 At. Wasser, von denen 2 At. oder 8,94 p. c. bei 150°, oder auch schon durch längeres Stehen in trockner Luft (da eine mehrere Monate so aufbewahrte Säure 45,49 C und 2,75 H enthielt) verloren gehen, während das dritte Atom erst bei Verbindung mit Basen abgegeben wird.

Indigs. Ammoniak; das krystallisirte Salz enthält:

C	41,80	14 = 1050	42,0
H	4,06	16 = 100	4,0
N	14,34	4 = 350	14,0
O	39,80	10 = 1000	40,0
	100,00	2500	100,0

Beim Erhitzen entweicht erst das Ammoniak und dann sublimirt die Indigsäure.

Indigs. Silberoxyd. Der durch doppelte Zersetzung erhaltene gelbe Niederschlag ist in kochendem W. löslich; beim Abdampfen efflorescirt das Salz etwas, setzt sich aber doch meist in sternförmig gruppirten strohgelben Krystallen ab, die am Lichte braun werden, beim Erhitzen baumartig auswachsen und eine später zu reinem Silber verbrennende Vegetation von Kohlensilber bilden. Es ist wasserfrei und besteht aus:

C	29,00	14 = 1050	28,97
H	1,54	8 = 50	1,38
N	4,45	2 = 175	4,82
O	28,21	10 = 1000	27,59
Ag	36,80	1 = 1351	37,24
	100,00	3626	100,00

Indigs. Baryt. Kocht man Indigsäurelösung mit kohlens. Baryt, so löst sich letztere unter Kohlensäureentwicklung auf, und beim Erkalten der filtrirten Lösung schiessen büschelförmig vereinigte, in W. schwer, in Alkohol und Aether gar nicht lösliche Nadeln an. War die Säure nicht rein, so bleibt bei dem überschüssigen kohlensauren Baryt ein gelbes pulveriges Salz zurück. Der indigs. Baryt zersetzt sich bei schwacher Glühhitze ohne Detonation unter starkem Aufblähen und Auswachsen einer sehr pyrophorischen, zu kohlens. Baryt verbrennenden Masse. Er enthält 5 At. Krystallwasser, von denen 4 bei 200°, das letzte aber nicht ohne Zersetzung des Salzes, entweichen. Das krystall. Salz enthält 25,57 Baryt und giebt bis 200° C 12,67 Wasser. Das bei 200° getrocknete Salz enthält 30,01 — 30,66 Baryt. — Durch Kochen mit Baryterdehydrat oder anhaltendes Erhitzen erhält man ein basisches Salz mit 2 Atomen Baryt, welches schon von Buff

durch Fällung des neutralen Salzes mit Ammoniak als hellgelbes, schwerlösliches Pulver erhalten wurde. Es enthält 41,25—41,28 p. c. Baryt und 12,09 Wasser (oder 5 Atome).

Indigs. Kali. Wenn man Indigsäurelösung mit Kalilauge vermischt, so färbt sich dieselbe, wenn die Säure nicht ganz rein war, braun, und beim Abdampfen erhält man seidenglänzende Krystalle, die sich durch Abwaschen mit W. reinigen lassen und dann hellgelbe Nadeln darstellen, die in kaltem W. schwer, in kochendem W. leicht, auch in Alkohol löslich sind und kein Wasser enthalten. Sie enthalten 21,32 p. c. Kali; die Rechnung verlangt 21,33 p. c.

Die Indigsäure ist also $= C_{14} H_8 N_2 O_9 + H_2O$ u. ihr Atomgewicht = 2175. GERHARDT hat vor kurzem bemerkt, dass die Nitrosalicylsäure mit der Indigsäure identisch zu sein scheine. Um diess näher zu untersuchen, revidirte M. vor allen Dingen die Formeln der Salicylverbindungen.

Das Salicin selbst anlangend, so zeigt sich, dass alle früheren Analysen des Salicins, wenn man sie mit Hülfe des neuen Atomgewichts für C berechnet, weder auf $C_{21} H_{28} O_{11}$ (PIRIA u. s. w.), noch auf $C_{42} H_{58} O_{22}$ (LIEBIG) führen, sondern auf $C_{28} H_{38} O_{15}$:

	PIRIA		MARCHAND		OTTO		MULDER			
C	54,88	54,25	54,76	54,44	54,47	54,51	54,13	54,63	28 = 2100,0	54,72
H	6,36	6,39	6,22	6,14	6,39	6,41	6,19	6,30	38 = 237,5	6,19
O									15 = 1500,0	39,09
									3837,5	100,00

Die früheren Formeln fordern beide über 55 p. c. C. Aus der neuen Formel* lässt sich das Salicylhydrür sehr leicht ableiten; dieses ist nämlich nach PIRIA $= C_{14} H_{12} O_4$. $C_{28} H_{38} O_{15}$ ist aber $= 2 (C_{14} H_{12} O_4) + 7 H_2O$. Es ist nun natürlich, dass, wie schon GERHARDT bemerkt, bereits bei der Destillation des Salicins sich salicylige Säure bildet. Unter den Destillationsproducten findet sich nämlich in geringer Menge auch ein schweres, gelbes, nach salicyliger S. riechendes Oel, welches über 250° kocht. Roh enthält es 72,6 C und 6,84 H, was mit der Formel $C_{19} H_{22} O_4$ oder $C_{14} H_{10} O_3$ stimmt, welche beide durch blossen Verlust von CH_2 zu salicyliger Säure werden können; in der That scheidet sich auch bei Behandlung des Oels mit Kali Salicylkalium ab. — Indessen ist die Darstellung der salicyligen Säure durch Destillation des Salicins weder ökonomisch, noch giebt sie ein reines Product. Die durch ETTLING abgeän-

* Die auch durch eine neue Analyse ERDMANN's, welche 54,88 C u. 6,35 H lieferte, bestätigt wird.

derte Methode PIRIA's ist die beste. Der Verf. fand in der nach dieser Methode gebildeten salicyligen S. 68,65 C und 5,2 H, was mit PIRIA's Formel ganz übereinstimmt.

Die Salicylsäure stellte der Verf. dar durch Zusammenschmelzen des Salicylkaliums mit Kaliüberschuss. Die abgeschiedene schneeweise S. gab: 60,34 C. und 4,5 H, was wieder mit PIRIA's Formel stimmt. Bei Destillation der S. geht diese zum grössten Theil unverändert über, aber es bildet sich nebenbei ein flüchtiges, süss schmeckendes, z. Th. in W. lösliches, dem Benzin ähnliches Oel. — Man kann die Salicylsäure auch direct durch Zusammenschmelzen von Salicin mit grossem Kaliüberschusse in einer geräumigen silbernen Schale darstellen. Der Verf. wendete 1/2 ℔. Salicin und 2 1/2 ℔. Kali an. Bei zu wenig Kali bildet sich salicylige S. und ein braunes Harz. Die so dargestellte Salicylsäure gab 60,44 C und 4,64 H, und ihr Silbersalz enthielt 47,5 Silberoxyd, sie ist also mit der Säure PIRIA's identisch.

Behandelt man Salicyls. mit starker Salpeters., so bildet sich unter heftiger Reaction Pikrinsalpetersäure. Die so erhaltene krystall. Pikrinsalpetersäure enthielt 31,38 C, 1,54 H und 18,6 N, war also rein.

Erhitzt man jedoch die Salicyls. nur sehr gelinde mit verdünnter Salpetersäure, so entwickelt sich nur wenig Gas und die Salicylsäure verändert sich schnell; sie färbt jetzt Eisenoxydsalze nicht mehr violett, sondern blutroth. Die gebildete Säure ist Indigsäure; sie krystallisirt ganz eben so und enthält, bei 150° getrocknet, 45,88 C, 2,81 H und 7,70 N., krystallisirt dagegen 41,43 C, 3,57 H.

Die Identität der Nitrosalicylsäure mit der Indigsäure ist klar. Dass die Pikrinsalpeters. nicht zum Typus des Indigblaus gehöre, ist neuerdings wieder durch die von LAURENT nachgewiesene Identität der Nitrophenissäure mit der Pikrinsalpeters. bestätigt worden. *(Journ. für pr. Ch. XXVI. S. 385—398).*

Ueber die Stickstoffbestimmung nach VARRENTRAPP und WILL, von REISET.

Die erwähnte Methode* beruht, rücksichtlich ihrer absoluten Genauigkeit, bekanntlich auf der Annahme, dass der Stickstoff der atmosphärischen Luft in keinem Falle Etwas zur Ammoniakbildung beitragen könne. Dem

* Centralblatt 1842. p. 753 ff.

Verf. schien der eine Versuch*, welchen V. & W. dafür anführen, doch nicht entscheidend genug, besonders da FARADAY z. B. stets beim Glühen stickstofffreier organischer Körper mit Alkalien an der Luft bemerkbare Spuren von Ammoniak erhalten hat. Der Verf. hat zu Aufklärung dieses Punktes eine Reihe von Versuchen gemacht und in der That gefunden, dass selbst reiner Zucker — welchen bekanntlich V. & W. als indifferentes Verdünnungsmittel stickstoffreicher Substanzen bei der Stickstoffbestimmung anwenden — bei Erhitzung mit Alkalien eine nicht zu vernachlässigende Menge von Ammoniak giebt, offenbar nur auf Kosten des Stickstoffs der im Apparate enthaltenen Luft gebildet.

Der von dem Verf. angewendete Natronkalk war mit der grössten Vorsicht so bereitet, dass man 2 Th. Kalk mit einer wässrigen Auflösung von 1 Th. frisch geschmolzenem Natron löschte, zum Rothglühen erhitzte, die Masse schnell pulverisirte, nochmals durch gelinde Erwärmung trocknete und noch heiss in luftdicht verschlossene Gefässe brachte. Von dieser Masse wurden 70 Gr. in einer Verbrennungsröhre 1 Stunde lang geglüht, während man einen Strom durch Schwefels. gewaschener Luft hindurchleitete, die entweichende Luft aber durch den Salzsäureapparat streichen liess. Die Behandlung der Salzsäure mit Chlorplatin u. s. w. gab keine Spur von Ammoniak, so dass also aus den angewendeten Reagentien das Ammoniak nicht kommen kann. Die Chlorplatinlösung war aus einem vorher mit kochendem W. bis zum Aufhören jeder Trübung durch Silbersolution ausgewaschenen Platinschwamme dargestellt; man fällte eine Portion dieser Chlorplatinlösung zur Probe mit einer Auflösung von 0,18975 reinem und trocknem Salmiak; der mit ätherhaltigem Alkohol gewaschene und bei 110° getrocknete Niederschlag wog 0,792 = 0,0502 Stickstoff, die Rechnung giebt in jener Salmiakmenge 0,0501. Durch Calcination gab der N. 0,35025 metall. Platin, nach der Rechnung hätte er 0,35026 geben sollen. Nachdem man sich also von dieser Seite gegen Einwürfe hinreichend gesichert zu haben glaubte, wurden folgende sechs Versuche angestellt und dabei ganz genau so verfahren, wie VARRENTRAPP & WILL zur Stickstoffbestimmung vorschreiben, nur dass man stickstofffreie Körper anwendete; es gaben aber:

0,250	Zucker	0,0038	Ammoniak
0,500	—	0,0075	—
1,000	—	0,0127	—
1,500	—	0,0149	—
2,000	—	0,0153	—
1.000	Stearin	0,0092	—

* A. a. O. S. 762.

Der Verf. schloss nun, dass man bei Wiederholung des Versuchs in einer Atmosphäre von reinem Wasserstoffgas kein Ammoniak erhalten müsse. Er liess in 2 Versuchen resp. drei und sechs Stunden vor dem Versuche durch die Röhre chemisch reines Wasserstoffgas strömen, erhielt aber in beiden von 1 Gr. Zucker 0,0048 Stickstoff. Es geht daraus hervor, dass selbst ein mehrstündig unterhaltener Strom von Wasserstoffgas die atmosphärische Luft nicht vollständig aus den Poren des Gemenges, worin sie sich offenbar condensirt hat, zu verdrängen im Stande ist.

Da also manche stickstofffreie Substanzen unter diesen Umständen ziemlich leicht Ammoniak liefern, so war es wohl auch zu vermuthen, dass gewisse stickstoffhaltige Körper, deren Kohle sehr schwer verbrennlich ist, zur Bildung von Cyanüren und secundär dann wieder zu Bildung von Ammoniak Veranlassung geben, also nach V. & W'S. Methode stickstoffreicher erscheinen würden, als sie wirklich sind. Ein solcher schwer verbrennlicher Körper ist z. B. das von MANZINI entdeckte Cinchovatin. Nach der Verbrennung mit chroms. Bleioxyd u. s. w. ist dasselbe $= C_{46} H_{54} N_4 O_8$, enthält also 7,16 p. c. Stickstoff. In zwei mit Anwendung von etwas Zukker nach V. & W. ausgeführten Stickstoffbestimmungen erhielt man 11,95 bis 11,57 Stickstoff; ein dritter, ohne Zucker ausgeführter Versuch gab 9.6.

Man wird also bei Anwendung der Methode von V. & W. auf stickstofffreie Körper oder auf solche stickstoffhaltige, die viel schwer verbrennliche Kohle geben, sehr vorsichtig sein müssen. Es giebt aber noch eine dritte Fehlerquelle für diese Methode. Sie besteht in der Bildung von ein wenig Platinchlorür, wenn man den Platinniederschlag, um das Platinchlorid auszuziehen, mit ätherhaltigem Alkohol übergiesst. Alle erwähnte Fehlerquellen haben also die Tendenz, eine zu hohe Stickstoffbestimmung zu erzeugen. Der Verf. kann sich hiernach nicht erklären, wie V. & W. fast in allen Probeversuchen weniger N. erhalten haben, als die Rechnung verlangt. Vielleicht wurde mechanisch durch den Gasstrom eine Quantität Salzsäure entführt. Der Verf. hat daher dem Röhrenzweige an der letzten Kugel noch eine lange, in der Mitte olivenförmig aufgeblasene Röhre zugefügt.

Der Verf. ist übrigens der Ansicht, dass die Ammoniakbildung bei Verbrennung stickstofffreier Substanzen mit Alkalien in der atmosph. Luft nicht direct durch Vereinigung des frei werdenden Wasserstoffs mit dem Stickstoffe der Luft, sondern secundär geschehe, indem sich erst ein alkalisches Cyanür bildet, was später erst Ammoniak liefert. Lässt man während der Calcination von Zucker mit Alkali langsam Luftblasen hinzutreten, wodurch die Verbrennung des Kohlenstoffs beschleunigt wird, so bildet sich auch beträchtlich weniger Ammoniak. Leitet man während des Versuchs Stickstoffgas zu, so vermehrt sich das Ammoniak nicht wesentlich; es kommt

also nur auf die Berührung des in den Poren condensirten Stickstoffs mit dem Kohlenstoffe in *statu nascenti* an.

Faraday hat einmal angegeben, dass alle leicht oxydirbaren Metalle, mit Kali erhitzt, selbst in reiner Wasserstoffgasatmosphäre Ammoniak geben. Der Verf. fand in der That, dass reine Eisenfeile schon bei 130° mit einer conc. Kalilauge deutlich nach Ammoniak riechendes Wasserstoffgas entwikkelt; diess geschieht aber nicht, wenn der Versuch in einer Atmosphäre von reinem, d. h. namentlich von Stickstoffoxyd freien Wasserstoffgase vorgenommen wird.

Stickstoffoxyd und Wasserstoffgas gab nämlich sehr leicht Gelegenheit zu Bildung von Ammoniak. Leitet man beide zusammen durch eine leere rothglühende Röhre, so verbinden sie sich nicht; sobald man aber in die Röhre irgend einen porösen Körper, z. B. Bimssteinpulver, bringt, beginnt die Ammoniakbildung. Legt man in die Röhre etwas Eisenoxyd, so wird dieses bei gelinder Erhitzung in Berührung mit dem Gasgemenge weissglühend und das Ammoniak entwickelt sich äusserst reichlich. Mit einem, aus zwei Gasentwicklungsflaschen von 1 Litre Capacität und einem Glasrohre mit 10 Gr. Eisenoxyd bestehenden Apparate entwickelte der Verf. so viel Ammoniak, dass in einer Stunde 25 Grm. käufliche rauchende Salzsäure gesättigt waren. Zinkoxyd, Zinnoxyd, Kupferoxyd wirken ähnlich, aber weniger intensiv, als das Eisenoxyd. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. V.* 1842. *Aout p.* 469—478.)

Untersuchungen über die Verdauung, von Bouchardat & Sandras.

Die Versuche der Verf. waren vorzüglich auf die Ermittelung der Veränderungen gerichtet, welche Faserstoff, Kleber, Stärkmehl und Fett in den thierischen Verdauungsorganen erfahren.

Faserstoff (aus Ochsenblut) wurde zu 300 Gr. einem Hunde gegeben, der erst 2 Tage gehungert hatte und dann 2 Tage blos mit Faserstoff genährt worden war. 4 Stunden nach der Mahlzeit wurde der Hund strangulirt. Man fand im Magen noch 200 Gr. Faserstoff, aufgeschwollen, erweicht, halbdurchsichtig; ausserdem 50 Gr. einer trüben, sauren Flüssigkeit von 1,017 spec. Gew. bei + 6° C. Diese Flüssigkeit wurde mit der aus dem Faserstoffe ausgedrückten vereinigt und mit 100 Gr. Wasser verdünnt. — Das *Duodenum* enthielt ein wenig grünlichgelben, halbdurchsichtigen, schwach alkalisch reagirenden Schleim; durch Behandlung mit W. gab derselbe eine gelbe Flüssigkeit und einen bräunlichgelben, unlöslichen, schleimigen Rückstand. — Der Dünndarm enthielt eine ähnliche Substanz. Die daraus er-

haltene wässrige Flüssigkeit trübte sich beim Kochen kaum; durch Salpetersäurezusatz liess sie grünliche Flocken fallen. — *Coecum* und *Rectum* enthielten braune, offenbar schon längere Zeit darin vorhandene Faeces. — Der *Chylus* aus dem *Ductus thoracicus* war schwach röthlichgelb, bildete freiwillig ein weissliches, aus fast reinem Faserstoffe bestehendes *Coagulum;* das *Serum* war klar, röthlich, deutlich alkalisch, enthielt Eiweiss, kohlens., milchs. und phosphors. Natron, kohlens. und phosphors. Kalk, Chlornatrium und Chlorkalium.

Man verglich nun die oben erwähnte saure Magenflüssigkeit mit der Magenflüssigkeit eines nüchternen Hundes. Jene war stark sauer, diese nur schwach; jene coagulirte in der Hitze, diese trübte sich kaum; jene wurde durch Zusatz von Salzsäure, Salpeters., Blutlaugensalz gefällt, diese nicht. Jene enthielt also Faserstoff aufgelöst, diese nicht. — Wenn man Faserstoff mit einem zehnfachen Gewichte Wasser übergiesst, in dem sich nicht ganz $^1/_{1000}$ Salzsäure befindet, so erhält man nach 12 Stunden Digestion bei gewöhnlicher Temperatur eine gelatinöse Flüssigkeit, die nach Verdünnung mit W. und Filtration ganz das Verhalten der oben erwähnten Magenflüssigkeit zeigt. Das Lösungsmittel des Faserstoffs im Magen ist also ohne Zweifel verdünnte Salzsäure, wenn auch die Lösung durch conc. Salzsäure (welche später den entstandenen N. im Uebermaasse wieder auflöst) gefällt wird. Der Faserstoff wird also in einen Zustand vollständiger Auflösung übergeführt, der ihn fähig macht, gerade eben so wie die Getränke direct von den Venen des Darmkanals aufgenommen zu werden.

Kleber. Ein Hund musste 24 St. hungern, dann wurde er 2 Tage blos mit reinem Weizenkleber, den er sehr gern frass, ernährt, erhielt den dritten Tag eine Mahlzeit von 200 Gr. Kleber und wurde 4 Stunden darauf getödtet. — Man fand im Magen weisslichen, aufgelockerten Kleber und eine saure Flüssigkeit, die sich gerade so verhielt, wie die Flüssigkeit des vorigen Versuchs. Der Inhalt des *Duodenum* und der übrigen Därme verhielt sich nicht anders, wie bei nüchternen Thieren, eben so der *Chylus.* Der Kleber wird also gerade so verdaut, wie der Faserstoff. Ein Versuch zeigte, dass er ganz in derselben Weise von verdünnter Salzs. aufgelöst wird.

Gekochtes Eiweiss und gekochtes Fleisch lösen sich nicht mehr in sehr verdünnter Salzsäure auf; wohl aber werden sie durch die gleichzeitige Gegenwart von Salzsäure und einer im Magen der lebenden Thiere gebildeten Substanz wieder auflöslich.

Stärkmehl. Die Hunde haben einen förmlichen Abscheu gegen reines Stärkmehl in irgend einer Form. Man muss es entweder mit andern Substanzen mengen, oder den Hunden einzwingen; beide Verfahrungsarten trüben allerdings die Versuchsresultate.

Erster Versuch: 150 Gr. Stärkmehl, in 200 Gr. Wasser suspendirt, wurden in den Magen eines Hundes gebracht, der *Oesophagus* sogleich unterbunden und nach 22 Stunden der Hund getödtet. Der Magen enthielt etwa 10 Gr. einer gelblichen, eher alkalisch, als sauer reagirenden Flüssigkeit und in den Falten ein wenig unverändertes Stäıkmehl. Der Schleim der Gedärme enthielt keine Spur Stärkmehl.

Zweiter Versuch: 200 Gr. halbflüssiges Stärkegelee wurden einem Hunde wie vorhin beigebracht und derselbe 4 Stunden nach der Operation getödtet. Der Magen enthielt 60 Gr. einer gelblichen, nicht sauer reagirenden Flüssigkeit. Der Inhalt der Gedärme wie vorhin. Der *Chylus* war in beiden Fällen coagulirbar, aber nur äusserst schwach alkalisch. — Man sieht schon aus dem Mangel aller Säure im Magen, dass die Operation den ganzen Verdauungsprocess gestört hatte, also die Versuche keinen grossen Schluss erlaubten.

Dritter Versuch: Man nährte einen Hund 3 Tage lang blos mit Brod; am 4ten Tage wurde er 4 Stunden nach einer reichlichen Mahlzeit getödtet. Der Magen enthielt jetzt 220 Gr. eines dicken, graulichen, stark sauer reagirenden Breis. Im *Duodenum* war ein dünnerer, grünlichgelber, aber immer noch schwach saurer Brei, desgleichen im Dünndarm, wo sich nur noch Galle und Schleim beigemengt hatte. Der *Chylus* war stark alkalisch.

Vierter Versuch: Man untersuchte den Mageninhalt eines Mannes, der sehr schnell einer durch den Genuss von 1 Kilogr. Brod, vielen Kartoffeln und Suppe herbeigeführten Indigestion erlegen war.

In allen so erhaltenen Flüssigkeiten und Contentis suchte man nun Zucker, Dextrin und Milchsäure auf. — Um den Zucker zu erhalten, behandelte man die Substanzen mit ihrem 8fachen Gewichte rectif. Alkohol, destillirte die alkoholischen Colaturen ab, verdünnte den Rückstand mit $^1/_8$ Wasser und untersuchte ihn weiter. In keinem Falle wurde mit Hefen unzweifelhafte Gährung erzeugt, in keinem zeigte der polarisirte Lichtstrahl Zucker an. Diess letzte Zeichen ist wichtig, da der Zucker, welchen Tiedemann & Gmelin als Verdauungsproduct der Stärke angeben, vielleicht erst während der Untersuchung durch die Einwirkung der Hefe gebildet wurde. — Zur Aufsuchung des Dextrins wurde der in Alkohol unlösliche Theil der Substanz in dest. Wasser aufgelöst. Keine der erhaltenen Lösungen wirkte auf den polarisirten Lichtstrahl. Beim Abdampfen erhielt man zähe, bräunliche Massen, deren wässrige Lösungen mit Jodtinctur keine Reaction, mit Gallusinfusion dagegen Niederschläge gaben, die sich beim Erhitzen wieder auflösten, beim Erkalten wieder erschienen. Dextrin hatte sich also in keinem Falle gebildet. — Die Flüssigkeiten, in denen man vergeblich Zucker aufgesucht hatte, wurden zur Syrupsconsistenz abgedampft, von

Neuem in Alkohol aufgenommen, mit Kreide gesättigt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in kochendem W. aufgelöst und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Aus dem krystall. milchs. Kalk wurde dann das charakteristische Zinksalz dargestellt. Es ergab sich, dass die Milchs. nach Stärkmehlnahrung viel reichlicher war, als nach Faserstoffnahrung oder im nüchternen Zustande. Die auflösliche Verbindung, in welche das Stärkmehl durch die Verdauung übergeht, scheint also Milchsäure (oder deren Salze) zu sein. Auch hier werden die löslich gemachten Substanzen nicht von den Lymphgefässen, sondern unmittelbar von den Venen aufgenommen; im *Chylus* wurde vergeblich noch Stärkmehl gesucht, auch war er nicht saurer, sondern eher alkalischer geworden.

Fett. Ein Hund wurde drei Tage lang mit Schweinefett genährt und dann einige Stunden nach einer Mahlzeit getödtet. Der Magen enthielt 160 Gr. bei gewöhnlicher Temperatur festen Fettes und 25 Gr. einer trüben sauren Flüssigkeit, welche sich beim Kochen kaum trübte und durch Destillation Salzsäure gab. *Duodenum* und Dünndarm enthielt einen gelben, neutralen, emulsiven Brei, aus dem Aether weisses Fett in ziemlicher Menge auszog. Auch die Excremente des Dickdarms gaben an Aether Fett ab. Der *Chylus* war sehr weiss und milchig, Aether zog in der Wärme viel Fett aus. — Das Fett wird also im Magen gar nicht verändert; erst im *Duodenum* und weiter hinab bildet es mit Hülfe der Galle u. s. w. eine einfache Emulsion, welche von den Chylusgefässen aufgenommen wird. Etwa vorhandene freie Fettsäuren werden durch das Alkali der Galle und des pancreatischen Saftes gesättigt.

Hiernach werden also bei der Digestion im Magen die Proteinverbindungen in Salzsäure aufgelöst, das Stärkmehl in Milchsäure verwandelt und ebenfalls aufgelöst. Die so löslich gewordenen Alimente werden nicht von den Chylusgefässen, sondern gleich von den Venen aufgenommen und verschwinden daher schon im Magen fast gänzlich. Was nicht löslich gemacht werden kann, z. B. das Fett, geht in den Darmkanal über und kann von dort, im Zustande emulsiver Zertheilung, in die Chylusgefässe übergehen. Der sogenannte *Chymus* ist keineswegs der wahre, nährende Speisebrei, sondern enthält nur die ungelösten Residua der Speisen mit den Secretionen des Darmkanals gemengt. Da die löslichen Alimente nachweisbar nicht in die Chylusgefässe übergehen, sondern sogleich ins Blut, so muss auch die Rolle des *Chylus* und seiner Gefässe eine ganz andere sein, als man bisher glaubte. Der Verf. hält die Chylusgefässe zunächst bestimmt für Absorption der fettigen Substanzen. Dann aber führt die alkalische Reaction des *Chylus* darauf, dass in den Lymphdrüsen freies Alkali secernirt werde, um die Neutralität des Blutes herzustellen, welche während der Verdauung dadurch ge-

stört wird, dass durch Zersetzung von Chlornatrium und milchs. Natron freie Säuren für den Magensaft geliefert werden müssen*. *(Ann. de Chem. et de Phys. Trois. Sér. V.* 1842. *Aout. p.* 478 — 492*)*.

Ueber das Cinchovatin, von Manzini.

Die *China Jaën* (Condamine's *China alba*), oder die Rinde der *Cinchona ovata* ist bisher in der Regel für den medicinischen Gebrauch verworfen worden, weil man der Ansicht war, sie sei nicht fiebervertreibend. Die Rinde ist in Paris ziemlich häufig zu haben, und diess veranlasste den Verf. zu einer Analyse. Es ergab sich, dass diese Rinde allerdings weder Chinin noch Cinchonin enthält, dagegen ein neues Alkaloid, das Cinchovatin**. Man stellt das Cinchovatin ganz wie das Chinin dar.

Es krystallisirt in langen, weissen, geruchlosen, bitter schmeckenden Prismen, welche in W. fast gar nicht, in Aether wenig, in Alkohol gut löslich sind. Eine heiss gesättigte alkoholische Lösung krystallisirt beim Erkalten. Die Lösung ist bitter, grünt Veilchensyrup und bläut geröthetes Lakmuspapier. In der Hitze schmilzt das kryst. Cinchovatin bei 185—190°, ohne W. zu verlieren. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten zu einer braunen, dem Colophonium ähnlichen amorphen Masse, die bei derselben Temperatur wieder schmilzt.

---

* Diese letztere Hypothese ist nicht ganz klar; denn wenn durch die Secretion des Magensaftes Salze der Säfte zersetzt werden, so bleiben offenbar die Basen, also freie Alkalien zurück. Die Säuren des Magensaftes gelangen aber, nachdem sie die Alimente gelöst haben, wieder in die Circulation zurück, und müssen demnach, wenn kein Verlust Statt gefunden, jene Alkalien wieder sättigen können. Auf diesem Wege könnte daher also höchstens etwas vorherrschendes Alkali im Blute die Folge der Verdauung sein. Etwas Anderes wäre es, wenn man annähme, dass auch die von aussen in den Magen gebrachten Stoffe an der Säureproduction Theil nehmen, wie diess z. B. vom Stärkmehl erwiesen ist; dann würde eine absolute Vermehrung der Säure durch die Verdauung Statt finden. Andrerseits ist Secretion von Alkalien nur durch Zersetzung von Salzen, also verbunden mit äquivalenter Abscheidung von Säure denkbar. Die Meinung der Verf. ist daher vielleicht, dass die Lymphdrüsen eben dasselbe Alkali, was durch Abscheidung der Säuren in den Magendrüsen frei geworden ist, wieder abscheiden und ins Blut zurückführen, wo es mit den dort indirect wieder angelangten Säuren zusammentritt. — Wir bemerken hier vorläufig, dass in Bezug auf die Umwandlung des Stärkmehls in Milchsäure im Magen auch von Dr. Lehmann, von dessen physiologischer Chemie der zweite Theil zu erwarten steht, durch Versuche an Pferden u. s. w. interessante Resultate zu erwarten sind, insbesondere was die Bedingungen der Milchgährung unter diesen Verhältnissen anlangt.

Anm. d. Red.

** In anderen Quellen steht Cinchovin. D. Red.

Das Cinchovatin löst sich in verdünnten Säuren auf und giebt damit leicht krystallisirbare, meist in Alkohol leichtlösliche Salze; deren Auflösungen durch ätzende und kohlens. Alkalien, Jodkalium, Goldchlorid, Platinchlorid u. s. w. gefällt werden. Ammoniak fällt aus den Salzlösungen einen Theil des Cinchovatins als amorphen, durch längeres Stehen krystallinisch und perlmutterglänzend werdenden weissen N., ein anderer Theil des Alkaloids bleibt in Ammoniaküberschuss aufgelöst und krystallisirt nach Verjagung des Ammoniaks in dünnen Nadeln. Das krystallisirte, wasserfreie Cinchovatin besteht aus:

C	69,69	69,92	69,05	69,70	46	= 3450,00	69,80
H	6,88	7,04	7,28	6,97	54	= 397,50	6,83
N	7,23	7,39	7,62	7,23	4	= 354,08	7,16
O	16,20	15,65	16,05	16,10	8	= 800,00	16,21
	100,00	100,00	100,00	100,00		4941,58	100,00

Aus der Untersuchung der Verbindung mit Jodwasserstoff ergiebt sich das Atomgewicht = 4923,73; aus dem salzs. Salze = 5072,18, aus dem Platindoppelsalze = 4988,89—4984,23. Das saure schwefels. Salz, durch Auflösen des Alkaloids in einem kleinen Ueberschusse sehr verdünnter Schwefelsäure und Krystallisation erhalten, besteht aus:

C	55,59	46	= 3450,00	55,92
H	6,07	58	= 362,50	5,88
N		4	= 354,08	
O		10	= 1000,00	
SO_3	16,68	2	= 1002,24	16,24
			6168,82	

ist also = $2\ SO_3, C_{46}\ H_{54}\ N_4\ O_8 + 2\ H_2O$. *(Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. VI.* 1842. *Sept. p.* 127.*)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central-Blatt.

24. December 1842. № 57.

Redaction: *Dr. A. Weinlig.*

Untersuchungen über die Salpetersäure, von Millon.

Reinigung der Salpetersäure. Bei der Rectification der Salpetersäure über salpeters. Silber lässt man die salpetrige Säure in der Säure, welche sich in kleinen Mengen und bei gewisser Verdünnung durch die Farbe nicht kenntlich macht. Die verdünnteste Salpeters. darf aber nur Spuren von salpetriger S. enthalten, und sie wird gleich das Jod der Jodmetalle abscheiden, den Schwefel der Schwefelmetalle fällen, Eisenoxydulsalze bräunen, Blutlaugensalz grünen; lauter Reactionen, die reine Salpeters. nicht zeigt. Indig wird von salpetriger Salpeters., selbst verdünnter, entfärbt, von reiner Salpeters. nicht in ziemlich grossen Mengen. Die grüne Färbung mancher Urine durch Salpeters. hängt ebenfalls allein von der Gegenwart der salpetrigen S. ab. Was endlich die meistens der Zersetzung der Chlorüre durch die Salpeters. zugeschriebene theilweise Zersetzung des Harnstoffs bei seiner Bereitung anlangt, so ist auch diese allein von der salpetrigen S. abhängig, welche entweder schon in der Salpeters. vorhanden war, oder vielleicht auch entstanden ist, in Folge der Bildung von Königswasser durch Zersetzung der Chlorüre. Letzteres ist jedoch nicht wahrscheinlich, da Salpeters. von 1,32 ziemlich lange mit rauchender Salzs. gemengt stehen kann, ohne dass in der Kälte eine Färbung eintritt. — Alle diese Reactionen, welche schon hinreichend zeigen, wie wichtig die Reinigung der Salpeters. von salpetriger S. ist, sind in Bezug auf die Nachweisung der salpetrigen S. in der Salpeters. viel empfindlicher als das früher allein zu diesem Zwecke empfohlene rothe schwefels. Manganoxyd. Der Verf. bedient sich gewöhnlich

des Schwefelwasserstoffwassers, welches in einer etwas (etwa mit 2 Vol. W.) verdünnten Salpeters. die kleinsten Spuren salpetriger S. durch Abscheidung von Schwefel nachweist. Dabei bildet sich, wie schon AUSTIN bemerkt hat, auch Ammoniak.

Um die über salpeters. Silber oder Bleiglätte rectificirte chlorfreie Salpeters. von salpetriger S. zu reinigen, genügt es eigentlich schon, die Säure unter vollkommnem Schutze gegen organische Theilchen kurze Zeit zu kochen. Auch wenn man bei der Destillation die ersten Portionen beseitigt, ist in diesen fast alle salpetrige S. vereinigt. Das sicherste bleibt die Destillation der Säure mit 1 p. c. ihres Gewichts saurem chroms. Kali. Die von WELTZ angegebene Entfärbung der Salpeters. durch Destill. über Manganhyperoxyd findet nicht bei allen Concentrationsgraden vollständig Statt. Die Destillation über saurem chroms. Kali genügt stets, um alle mehr oder weniger verdünnte Salpetersäuren aus einer Salpetersäure von nicht über 1,48 rein darzustellen.

Concentrirtere Säure kann auf diese Art nicht von salpetriger S. gereinigt werden, denn sie lässt sich gar nicht ohne Zersetzung destilliren. Um concentrirte Salpeters. von 1,5—1,52 zu erhalten, muss man zuerst die käufliche Salpeters. über Platindraht oder Platinschwamm destilliren, bis $^1/_3$ übergegangen ist, welches so über die Hälfte des Wassers mit sich nimmt. Die rückständigen $^2/_3$ werden mit Schwefels. versetzt und liefern nun durch fractionirte Destillation die concentrirtesten Säuren. Diese Producte enthalten sämmtlich Schwefelsäure, umgekehrt enthält die rückständige Schwefels. noch bei 360° C. Salpetersäure; es bildet sich offenbar die schwefelsaure Salpetersäure KUHLMANN'S, die sich nur sehr schwer zersetzen lässt. Ausserdem wird auch ein Theil der Salpeters. ganz zersetzt, indem sich ganz reiner Sauerstoff entwickelt und schwefels. Stickstoffoxyd entsteht. Der Verlust an Salpeters. hierbei ist also nicht unbedeutend.

Durch eine zweite Destillation befreit man nun zuerst die concentrirten Destillate von der Schwefelsäure. Sie enthalten dann viel salpetrige Säure, welche man durch einen Strom von Kohlensäuregas in der Art verdrängt, dass man die Säure unter steter Durchleitung von trockner Kohlensäure erst bis zum Siedepunkte erhitzt und dann wieder erkalten lässt. Säure von über 1,5 wird schon durch einmalige Erhitzung auf diese Art farblos; bei weniger concentrirter Säure muss die Erhitzung wiederholt werden. Man kann die Reinigung der entfärbten Säure vollenden, wenn man einige Fragmente ganz weissen salpeters. Harnstoff hineinlegt. Dieser zerstört die letzten Spuren salpetriger S., ohne doch von der Salpeters. zersetzt zu werden. Man setzt ihn übrigens nur in der der Stickstoffentwicklung entsprechenden Quantität zu.

Destillation und Wassergehalt der Salpetersäure. Die concentrirteste Säure, welche der Verf. nach der zuletzt erwähnten Methode erhalten konnte, hatte bei + 10° ein spec. Gew. = 1,521 und enthielt 15,07 p. c. Wasser; sie war farblos, rauchte stark, färbte sich im directen Sonnenlichte erst dann, wenn man die Temperatur auf 30 — 40° erhöhte und zersetzte, mit 2—3 Vol. Wasser verdünnt, Schwefelwasserstoff nicht.

Eine ganz gleich beschaffne Säure von 1,512 spec. Gew. bei + 20° enthielt 15,66—15,8 p. c. W. Der Rechnung nach würden 14,24 p. c. 1 Atom, 24,94 p. c. 2 At. W. darstellen, Die erwähnten Säuren kann man also als das erste Hydrat betrachten. Während es nicht zu verwundern ist, dass man der theoretischen Zusammensetzung eines Hydrats, welches nur durch Destillation erhalten werden kann, aber doch in der Hitze zersetzt wird, sich nicht mehr nähern kann, ist man dagegen im Stande, die anderen Hydrate mit Bestimmtheit zu erzeugen. Um jenes erste Hydrat zu erhalten, darf man bei der Destillation nur das unter 90° übergehende sammeln. Bei 73—80° erhielt der Verf. allerdings eine Säure von 1,552 bei + 15°, welche in drei, mit immer grösseren Quantitäten ausgeführten Wasserbestimmungen 13,15—14,13—16,07 p. c. W. gab. Diess erklärt sich aus der angewendeten Methode. Der Verf. liess die Säure in eine Flasche fallen, welche eine gewogene Menge reinen Marmors und etwas Wasser enthielt. Die sich entwickelnde Kohlens. konnte nur durch eine mit W. gefüllte Kugelröhre entweichen. Da aber die Flasche Luft enthielt, so entwickelte sich bei Berührung mit dem Wasser aus der salpetrigen Salpetersäure Stickstoffoxyd, dieses oxydirte sich höher und gab eine neue Menge Salpeters., welche auf diese Art das Wasser verminderte; bei Anwendung grösserer Mengen war aber diese Verminderung deshalb unbedeutender, weil die sich entwickelnde Kohlens. einen Theil der salpetrigen S. austrieb. — Der Siedepunkt von 86°, welchen man dem ersten Hydrate zuschreibt, wird zwar einige Augenblicke von allen Säuren von 1,50 und darüber innegehalten, ist aber nicht constant. Man findet andere Säuren, die ähnliche Stationen bei 90°, 106°, 112° darbieten, darin ist aber nie Etwas constantes. Alle diese Säuren enthalten salpetrige S. in beträchtlicher Menge.

Auf diese Art geht nun die mit salpetriger S. gemengte Salpeters. unter stets abnehmender Dichtigkeit und steigendem Siedepunkte über, bis letzterer auf 123° gestiegen ist. Die nun erscheinende S. ist farblos, zersetzt Schwefelwasserstoff nicht und hat ein spec. Gew. = 1,484 bei + 18°. Es ist diess das zweite, schon von Graham ohne nähere Angaben erwähnte Hydrat. Man erhält dasselbe jedoch nur bei Destillation sehr grosser Mengen sehr conc. Salpeters. in beträchtlichen Quantitäten.

Die Säure wird nun immer schwächer, bis sie endlich bei 125—128°

eine sehr stabile Säure überdestilliren lässt, deren spec. Gew. = 1,419 bei + 18° ist. Diese Säure enthält 39,3 — 39,4 p. c. Wasser; 4 At. sind = 39,92 p. c. Es ist diess also die Säure mit 4 At. Wasser, welche DALTON & GRAHAM kennen gelehrt haben. 1000 Gr. der concentrirtesten Säure geben 600 Gr. dieses Hydrats bei der Destillation. — Die letzten 60 Gr., welche übergingen, wurden schon etwas schwächer und hatten bei + 20° ein spec. Gew. von 1,41.

Es ist also erwiesen, dass sich das erste Hydrat zwar sehr annähernd darstellen, aber nicht ohne Zersetzung destilliren lässt, daher auch keinen constanten Siedepunkt hat; dass das zweite Hydrat auch nur vorübergehend erscheint, und dass das eigentliche stabile Enddestillat bei Destillation der concentrirtesten Säure das GRAHAM'sche Hydrat mit 4 At. W. ist. Bei Destillation grosser Mengen steigt der Wassergehalt sogar zuletzt noch höher. Schon DALTON bemerkte, dass sehr concentrirte Salpeters. sich bei der Destillation immer mehr verdünne, verdünnte dagegen concentrirter werde. Diese letztere Behauptung bedarf jedoch näherer Beleuchtung.

Wenn man käufliche Salpeters., von 1,327 bei + 15° C., destillirt, so ist der Siedepunkt, bei Anwendung von etwa 600 Gr. erst einige Minuten = 115°, steigt dann auf 120°, 122° und bleibt dann lange auf 125° stehen. Waren dabei 60 — 80 Gr. übergegangen, so hielt das Kochen in der Regel inne, das Thermometer stieg um 3—4°, eine grosse Dampfmenge entwich plötzlich, worauf der Siedepunkt sogleich wieder auf 126° sank, um dann allmälig bis 129° und 130° zu steigen. — Die bei 125° übergegangene Säure hatte ein spec. Gew. = 1,281 bei + 15° und enthielt 62,96—63,37 p. c. Wasser. 10 At. sind = 62,42. Diese Säure entwickelt jedoch immer noch Wärme bei Vermischung mit Wasser.

Bei Wiederholung dieses Destillationsversuchs in einer Retorte mit engem, schnell in den Hals übergehendem Dome verhielt sich die Sache anders. Der Siedepunkt stieg rasch auf 127°; es destillirte dabei eine Säure von 1,303 bei + 18° mit 59 p. c. Wassergehalt über, während im ersten Versuche die bei 127° übergegangne Säure nur 40—50 p. c. enthielt. — Als man dieselbe Säure in derselben Retorte über Platindraht destillirte, fing das Kochen bei 122,5° an; bei 125° destillirte eine Säure von 1,216 bei + 18°, mit 70 p. c. Wasser. — Die Form der Retorte, die Anwesenheit von Platindraht, haben also grossen Einfluss auf die Kochpunkte und den Wassergehalt der Producte.

Man destillirte eine verdünnte Salpeters. ohne Platindraht; die Temper. stieg schnell auf 125—128°, wo eine Säure von 1,20 überging; man führte Platindraht hinein und der Kochpunkt sank sogleich auf 122°,5, aber die destillirende Säure hatte nur noch ein spec. Gew. = 1,175.

Verschiedene Versuche mit fractionirter Destillation grosser Quantitäten zeigten, dass die ersten und letzten Portionen der bei derselben Temperatur übergegangenen Säure oft um 8—10 p. c. variirten.

Da nun alle diese verdünnten Säuren offenbar keine bestimmten Hydrate sind, so suchte man nun wenigstens das letzte Hydrat von bestimmter Zusammensetzung zu finden. — Diess findet sich, wenn man käufliche Salpetersäure von 1,327, die über chroms. Kali gereinigt ist, anwendet, im letzten Drittheile des Destillats. Wenn $^2/_3$ übergegangen sind, ist die Temperatur gewöhnlich 127—128° und das Kochen ganz regelmässig; jetzt hört das Kochen auf einmal auf, das Thermometer steigt bis 130 und selbst bis 134°, und die Säure geht äusserst schnell ohne Blasenbildung und Stossen vielleicht 10 Minuten lang über, oder, was häufiger ist, es tritt sehr schnell eine stürmische Entwicklung gelb gefärbter Dämpfe ein, die Temper. sinkt 8—10°, steigt dann wieder allmälig u. s. f. Diese Art der Destillation scheint hier die normale zu sein; denn Platindrähte leiten wohl das Kochen wieder ein, können es jedoch auf die Dauer nicht regelmässig erhalten; dabei bewirken die Platindrähte in diesem Falle keine merkliche Depression des Siedepunktes. — Man erhält bei Destill. dieses letzten Dritttheils eine S. von höchstens 1,405, meist nur von 1,40—1,403 bei + 20°; die in der Retorte rückständige Säure hat stets 1,405—1,407. Etwas zu lebhafte Erhitzung bewirkt leicht die Bildung von etwas salpetriger S. und demgemäss natürlich eine Schwächung des Products. — In vier Versuchen enthielt diese Säure 42,7—42,76—42,9—42,95 p. c. Wasser. $4^1/_2$ Atom sind = 42,77. — Ganz dieselbe Verbindung bildet sich offenbar auch ganz zu Ende der Destillation grösserer Mengen von concentrirter Säure (s. oben).

Es giebt also vier Hydrate der Salpetersäure: 1) $N_2O_5 + H_2O$, spec. Gew. 1,52, nicht unzersetzt destillirbar, enthält 14,2 p. c. Wasser; 2) $N_2O_5 + 2H_2O$, verändert sich auch beim Destilliren, spec. Gew. 1,48; enthält 25,94 p. c. Wasser. 3) $N_2O_5 + 4H_2O$; stabiles Hauptproduct der Destillation concentrirter Salpetersäure; spec. Gew. 1,419; kocht bei 125—128°, enthält 39,9 p. c. Wasser; 4) $N_2O_5 + 4^1/_2 H_2O$; stabiles Endproduct der Destillation verdünnter Säuren; spec. Gew. 1,402, kocht bei 128—130°; enthält 42,77 p. c. Wasser. — Alle andern Säuren haben keinen stabilen Kochpunkt.

Der Verf. hat sich übrigens im Laufe dieser Untersuchung von der Richtigkeit der Ure'schen Tabelle über den Wassergehalt der Salpetersäure überzeugt.

Constitution einiger salpeters. Salze. Nach Graham enthalten bekanntlich die salpeters. Salze aller Oxyde der Magnesiareihe 6 At. Wasser. Der Verf. bestätigt diess. Die salpeters. Magnesia, kry-

stallisirt durch Abdampfen der Auflösung kohlensaurer Magnesia in Salpetersäure über Schwefels. im Vacuo, enthielt 16,19—16,22 p. c. Magnesia (Rechnung 16,05). Das salpeters. Zinkoxyd, dessen Lösung, wie die vorige, man vorher mit Zinkoxydüberschuss gekocht hatte, und welches dem vorigen isomorph ist, enthält 27,06—27,13 Oxyd (Rechnung 27,12). Das salpeters. Manganoxydul, wie das Magnesiasalz dargestellt, krystallisirt sehr schwierig. Man muss, sobald die ersten Krystalle erscheinen, die Lösung aus dem Vacuo nehmen und mit Aetzkalk unter eine Glocke stellen. Dann erhält man schöne, abgeplattete rhombische Prismen, welche 26,61—26,79 rothes Oxyd geben (Rechnung 26,65). Salpetersaures Kobalt, leicht in grossen Tafeln krystallisirend, enthält 25,45 Oxyd (Rechnung 25,78). Endlich das salpeters. Nickel 25,82 p. c. Oxyd (Rechnung 25,72). Alle diese Salze wurden gepulvert mit Fliesspapier getrocknet, bis dieses nicht mehr feucht wurde.

Salpeters. Eisenoxydul erhielt man nicht durch Auflösung des Schwefeleisens in verdünnter Salpeters.; die grünliche Lösung giebt beim Abdampfen im Vacuo salpetrige Dämpfe und einen braunen, gallertartigen Rückstand.

Salpeters. Kalk krystallirt nur im Vacuo über Schwefels. und meistens spät in rhombischen Blättern. Bringt man die Krystalle an die Luft, so werden sie warm und hydratisiren sich schnell. Bei sehr schneller Trocknung der rasch aus der Flüssigkeit genommenen Krystalle durch Fliesspapier erhielt man ein Salz mit 26,69—27,09 p. c. Wasser; die Formel $N_2\ O_5$, CaO, $3\frac{1}{2}\ H_2O$ fordert 27,59. Das Salz würde also der Säure mit $4\frac{1}{2}$ At. Wasser entsprechen. — Dampft man die Lösung des salpeters. Kalks unter einer Glocke neben Aetzkalk ein, so erhält man sechsseitige Säulen mit 30,8—31 p. c. Wasser (4 At. = 30,34); dasselbe Salz krystallisirt aus einer Säure von $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser. — Der salpeters. Kalk verliert im Vacuo alles W. Er bildet aber leicht ein basisches Salz, wenn man seine conc. Lösung mit gelöschtem Kalk kocht. Das basische Salz lässt sich durch Alkohol von neutralem befreien. Durch Wasser wird es zersetzt. Es hat eine sehr variable Zusammensetzung, je nach der Concentration der angewendeten Salzlösung.

Diese Resultate über das salpeters. Kalksalz scheinen die Einfachheit in der Constitution der salpeters. Salze, wie sie Graham annimmt, nicht ganz zu bestätigen.

Einwirkung der Salpeters. auf chlors. Kali. Das chlors. Kali löst sich in Salpeters ruhig auf; beim Erkalten krystallisirt es rein aus. Ist die Säure verdünnt, so kann man die Lösung sogar kurze Zeit ohne Veränderung kochen. So wie aber die Säure concentrirter wird, be-

ginnt die Entwicklung eines reinen Gemenges von Chlor und Sauerstoff, und man erhält als Rückstand ein Gemenge von salpeters. und überchlors. Kali. Um 30 Gr. chlors. Kali zu zersetzen, ist 1 Kilogr. Salpeters. von 1,327 nöthig. Setzt man aber etwas Platinschwamm zu, so geht die Zersetzung sehr rasch vor sich und man erhält sehr schnell so conc. Destillate, die sich von Chlor durch blosses Kochen befreien lassen, dass man sich dieses Mittels zur Reinigung der Salpeters. von Salzs. bedienen kann. Man nimmt dann auf 1 Kilogr. Säure 1 Gr. chlors. Kali und etwas Platinschwamm. Letzterer wirkt hier nur, indem er die Concentration der Säure beschleunigt und löst sich durchaus nicht auf, wenn er hier auch mit Chlor *in statu nascenti* in Berührung kommt. — Enthält die Säure salpetrige S., so wird sie bei Destillation über chlors. Kali gelb oder roth und es erzeugt sich ein Gemenge von Chlor und chloriger Säure, was zu bedeutenden Detonationen Veranlassungen geben kann, wenn man eine unreine Salpeters. von 1,484 über chlors. Kali in verschlossenen Gefässen destillirt. — Ist die Salpeters. stark salpetrig und rauchend, so findet die Einwirkung auf das chlors. Kali sehr langsam und regelmässig Statt, und kann durch steten Zusatz von chlors. Kali lange unterhalten werden. Das überchlors. Kali setzt sich krystallinisch ab, während das salpeters. Kali in Auflösung bleibt.

Die Auflösung von chlors. Kali in Salpeters. ist ein sehr energisches Oxydationsmittel; sie löst organische Substanzen ohne Schaumbildung auf, verwandelt Schwefel schnell in Schwefelsäure, desgleichen Selen in selenige Säure. Man wird davon analytischen Gebrauch machen können.

Einwirkung der Salpeters. auf mehrere Metalle. Es ist zwar bekannt, dass die Salpeters. in sehr conc. Zustande Eisen und Zinn nicht auflöst, während sie es im verdünnten thut; aber weniger bekannt dürfte es sein, dass die verdünnte Salpeters. Kupfer, Quecksilber und Wismuth nicht angreift, wie der Verf. beobachtete. Diess führte zu weiteren Untersuchungen, aus denen sich ergiebt, dass reine Salpeters. kein Metall angreift, mit Ausnahme der alkalischen.

Reine Salpetersäure von 1,07 greift Kupfergranalien bei + 20° nicht an; leitet man aber Stickstoffoxyd hinein, oder setzt etwas salpetrigs. Kali zu, so beginnt die Reaction und dauert dann von selbst längere Zeit fort. Durchleitung anderer Gase, z. B. Kohlens., Wasserstoff, Stickstoffoxydul; ja selbst die Entwicklung von Chlor und Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit selbst befördern die Wirkung durchaus nicht. — Setzt man zu der durch Stickstoffoxyd activ gewordenen Lösung Eisenvitriol, um das Stickstoffoxyd zu binden, so hört die Reaction sogleich auf. Erkältet man die durch salpetrigs. Kali activ gemachte Säure während ihrer Einwirkung auf Kupfer bis zu anfangendem Gefrieren der Säure, so hört die Wirkung sogleich auf;

sobald man aber wieder auf + 20° erwärmt, beginnt die Einwirkung wieder und man kann diess beliebig oft wiederholen.

Die concentrirteste rauchende Salpeters. von 1,55 greift bei + 20° das Kupfer nicht an; wohl aber thun es bei dieser Temp. alle Säuren, vom ersten Hydrat an bis zu der Säure von 1,07, welche ohne Stickstoffoxyd nicht wirkt. Schliesst man indessen alle diese Säuren mit dem Kupfer in Glasröhren ein, die man stark erkältet, so wirkt keine auflösend, ja in den Säuren mit 4 Aeq. Wasser und mehr bleibt das Kupfer sogar metallglänzend; nur in dem ersten Hydrat überzieht sich selbst in der Kälte das Kupfer mit einer bläulichen, in Wasser löslichen Schicht. Dieselbe entsteht auch in den andern Säuren, wenn man sie aus der Kältemischung herauszieht. Weiter geht jedoch die Wirkung nicht. — Nimmt man aber eine Säure von 4 Aeq. W., welche mit Stickstoffoxyd gesättigt ist, so bleibt das Metall zwar in der Kälte unangegriffen, aber bei ganz gelinder Erwärmung tritt die lebhafteste Wirkung ein. Alle verdünnten Säuren fangen an zu wirken, wenn sie die Kältemischung verlassen; Säure von 1,217 schon bei — 10°.

Die sich entwickelnden Gase sind bei verdünnten Säuren und mässiger Wärme reines Stickstoffoxyd; wird die Säure concentrirter, so tritt Stickstoff hinzu; Säure von 1,217 giebt meist Stickstoffoxydul.

S i l b e r wird von allen Säuren, die mehr als $4^1/_2$ Aeq. W. enthalten, in der Kälte nicht angegriffen, wenn man nicht salpetrigs. Kali zusetzt. In reiner und conc. Säure überzieht es sich nur mit einer weissen oder grau-lichen Schicht.

Q u e c k s i l b e r verhält sich ganz gleich, nur bleibt die Oxydation in conc. Säure, wegen der Beweglichkeit des Quecksilbers nicht bei Bildung einer blossen Haut stehen, sondern erreicht allmälig das ganze Metall.

W i s m u t h bleibt blank in Salpeters. mit 1 u. 2 Aeq. W., verdünntere Säure wirkt stark ein, verdünnt sich aber dabei. Säure von 1,108 wirkt nur in der Hitze oder ganz unter denselben Bedingungen, wie sie beim Kupfer erwähnt wurden.

Z i n n verhält sich ganz ähnlich. Die verdünnteste reine S. wirkt nicht mehr ein, wenn nicht Stickstoffoxyd u. s. w. hinzutritt.

Z i n k wird von Säure mit 1 u. 2 Aeq. Wasser bei — 18° nur mit einer unlöslichen gelben Schicht bedeckt, bei höheren Temperaturen lebhaft angegriffen. Säuren von 4 u. $4^1/_2$ Aeq. W. wirken in der Wärme heftig, in der Kälte nicht. Verdünntere Säuren wirken selbst in der Kälte ein.

E i s e n in kleinen polirten Kugeln bedeckte sich in Säure von 1 u. 2. Aeq. W. mit einer bald schwarzen, bald blauen Schicht; das so bedeckte Eisen wurde bei gewöhnlicher Temp. von keiner conc. oder verdünnten Säure

weiter angegriffen, wohl aber bei Erwärmung. Die Schicht scheint Eisenoxydul zu sein, was allerdings in jeder Salpeters. unlöslich ist. — In S. von $4^1/_2$ Aeq. W. bleibt Eisen bei gewöhnl. Temp. blank; bei Erwärmung wird es angegriffen. In verdünnterer Säure wird es sogleich angegriffen, aber ruhig und unter Bildung des grünen Nitrats von THENARD.

Arsenik wird bei + 20° von keiner reinen oder salpetrigen Salpeters. angegriffen. Antimon nur von sehr conc. Säure und ganz langsam. Ein Gemenge von Salpeters. und Salzs. wirkt nicht stärker auf beide Metalle, so lange man nicht erhitzt oder nicht etwas salpetrigs. Kali zusetzt. Selbst ein Strom von Chlorgas befördert die Wirkung nicht, wenn sich nicht erst salpetrige S. gebildet hat.

Platin verhält sich wie die vorigen Metalle, nur beginnt die Einwirkung der Salpetersalzs. erst bei höherer Temperatur, wenn man kein salpetrigs. Kali zusetzt; dieses vermittelt freilich schon bei gewöhnlicher Temp. die Auflösung des Platins selbst in sehr verdünnter Salpetersalzsäure. Auch eine mit Chlor gesättigte Salpeters., oder ein Gemenge von Chlor und Salzsäure greifen Platin nicht an, wenn nicht bei geeigneter Temperatur Stickstoffoxyd hinzutritt.

Wenn man aber Stickstoffoxyd in Salpeters. leitet, so lässt sich die Auflösung mit Alkalien ohne Gasentwicklung sättigen; es hat sich salpetrige Säure gebildet.

Die salpetrige Säure ist es also in allen Fällen, welche die Oxydation der Metalle vermittelt. Es bilden sich zuerst salpetrigsaure Salze, welche von der Salpeters. zersetzt werden, dadurch entsteht wieder Stickstoffoxyd — salpetrige Säure — neues salpetrigs. Salz und so fort. Es ist nun nicht mehr wunderbar, warum Platin, wenn es mit Silber legirt ist, sich in Salpeters. auflöst.

Die Bedingungen der Auflösung eines Metalls in Salpeters. sind also: Anwesenheit oder Bildung von Stickstoffoxyd oder salpetriger Säure; eine gewisse Temperatur und Concentration der Säure, Auflöslichkeit des gebildeten Products. Der Vorgang hat sehr viel Aehnliches mit den Gährungsprocessen. *(Ann. de Chem. et de Phys. Trois. Sér. VI.* 1842. *Sept. pag.* 73—104.*)*

Ueber das Rutin, vorgetragen beim Apotheker-Gremium für Mittelfranken in Baiern, von Dr. AUG. WEISS, Apotheker in Nürnberg.

Zerschnittene Blätter der Gartenraute *(Ruta graveolens)* werden mit kochendem Essig übergossen, und $^1/_2$ Stunde heiss digerirt. Aus der aus-

gepressten Flüssigkeit fällt sogleich beim Erkalten etwas unreines Rutin, die grösste Menge aber erhält man nach einigen Tagen. Dieses mit destillirtem Wasser abgewaschen, dem anfangs um die Essigsäure wegzunehmen, etwas kohlensaures Natron beigegeben ist, dann getrocknet, mit Aether ausgekocht, um Chlorophyll und Wachs hinwegzunehmen, hierauf in kochendem Alkohol gelöst, und bei gelindem Feuer abgedampft, stellt das geruch- und geschmacklose, an der Luft unveränderliche Rutin als gelbes Pulver oder als warzenartige Krystallisationen dar.

Der trockenen Destillation unterworfen, schmilzt es zuerst mit gelber Farbe, sublimirt theilweise in gelben Dämpfen, wird braun, bläht sich, riecht nach verbranntem Zucker, und hinterlässt eine leicht verbrennliche Kohle. In den Destillationserzeugnissen konnte kein Stickstoff entdeckt werden.

Es ist schwerlöslich in Wasser; kaltes Wasser löst ungefähr $^4/_{1000}$ auf. Kochendes Wasser löst $^1/_{120}$ und färbt sich gelb, worauf es beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Alkohol von 76 Procent, nimmt in der Kälte wenig davon auf, durch längeres Kochen aber löst sich ein Theil in 80 Th. mit hellgelber Farbe. Diese Lösung lässt sich bis zur Syrupsdicke abdampfen, ohne Rutin auszuscheiden. Der Grad der Concentration krystallisirt sogleich beim Erkalten und zeigt besonders eine stark saure Reaction auf Lakmuspapier und durch Kalkwasser gebräuntes Curcumapapier. In Aether ist es unlöslich, erweicht aber wachsartig. Mandelöl, Kopaivabalsam, Schwefelkohlenstoff nehmen gleichfalls nichts davon auf; Lavendelöl längere Zeit damit gekocht, zeigt nur Spuren. Jod äussert keine Einwirkung, Chlor fällt es aus seinen Auflösungen. Concentrirte Mineralsäuren lösen es farbig auf, nämlich Schwefel- u. Salzsäure braunroth, Phosphors. gelblich, Borsäure und arsenige Säure gelb, Salpetersäure pomeranzenfarbig, die durchs Erhitzen wieder farblos wird, und, darüber abdestillirt, keine Veränderung des Rutins bewirkt. Wasser fällt es aus diesen Säuren unverändert, ohne einen Säuregehalt. Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Benzoësäure etc. verhalten sich damit schwach färbend, wie die Mineralsäuren. Die krystallisirbaren, sehr löslichen, stark gelb färbenden Verbindungen mit Kali, Natron und Aetzammoniak sind braungelb, mit Bittererde, Kalk und Baryt gelb; auch wird es von kohlensauren Alkalien, so wie von kohlensaurer Baryterde und Borax aufgelöst. Mit Thonerde giebt es einen sehr schönen Lack.

Die Lösung des Rutins in Wasser oder Weingeist fällt die meisten Metalloxyde farbig, als essigsaures Blei gelb, basisch essigsaures Blei hell-orange, Zinnchlorür gelb, salpetersaures Oxydul grünlich gelb, schwefelsaures Kupfer grün, salzsaures Eisenoxydul dunkelgrün, salzsaures Eisenoxyd schwarzgrün, Wismuth und Antimon gelblich, Goldchlorid anfangs schön purpur, später braun, dann Abscheidung reducirten Goldes, salpetersaures

Silber schwarzgrün, in Salmiak, mit Zurücklassung metallischen Silbers grün löslich. Schwefelkalium verbindet sich mit dem Rutin zu einer pomeranzenfarbigen Auflösung. Es ist zu wünschen, dass dieser Farbestoff in der Technik Anwendung findet, da ein geöltes, mit Thonerde beschicktes Stück Zeug damit gelb gefärbt, seine Farbe einige Wochen im Sonnenlichte nicht veränderte.

Das Rutin kann auch noch auf folgende Weise dargestellt werden: man zieht Rautenblätter mit absolutem Weingeist aus und behandelt den durchs Abdampfen erhaltenen Rückstand mit Aether, welcher das Rutin ungelöst zurücklässt.

Unreiner wird es erzeugt durch Ausziehen mit Salmiakgeist, und Fällung einer Säure. *(Originalmittheilung.)*

Ueber die Constitution der unterphosphorigen Säure, von A. Wurtz.

Die Säure wurde dargestellt nach H. Rose's Vorschrift. So lange die Säure noch nicht sehr concentrirt ist, hat man weder eine Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, noch eine Zersetzung des Wassers zu befürchten; ja man kann die verdünnte Säure acht Tage lang in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoffgas lassen, ohne dass eine Absorption Statt findet. Aber während des Abdampfens tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Flüssigkeit schwach nach Phosphorwasserstoff riecht. Von diesem Moment an ist die Concentration der Flüssigkeit in dem luftleeren Raume zu vollenden.

Dulong und H. Rose haben die Eigenschaften dieser Säure beschrieben. W. fügt Folgendes hinzu:

Concentrirte Schwefelsäure wird durch unterphosphorige Säure, wenn man mässig erhitzt, in der Art reducirt, dass sich Schwefel ausscheidet und schweflige S. entweicht. Die phosphorige Säure reducirt die Schwefels. zu schwefliger Säure.

Bringt man in conc. unterphosphorige Säure etwas Bleisuperoxyd, so entsteht eine heftige Wärmeentwicklung und in dem Rückstande lässt sich phosphorigsaures Bleioxyd auf folgende Art nachweisen: Wenn überschüssige Säure zugegen ist, löst sich nämlich dieses Salz auf, besonders wenn man die verdünnte Flüssigkeit erhitzt; wird nachher das Filtrat mit Ammoniak versetzt, so fällt phosphorigs. Bleioxyd in weissen Flocken nieder. Hat man einen Ueberschuss von Bleisuperoxyd zugesetzt, so wird die Flüssigkeit neutral, und das unlösliche phosphorigsaure Bleioxyd bleibt mit dem Bleisuperoxyd gemengt. Um die phosphorige Säure zu entdecken, ist es daher

nöthig, den unlöslichen Rückstand mit kohlens. Kali zu kochen, und die filtrirte Flüssigkeit, nachdem sie mit Essigs. übersättigt worden, mit einem Bleisalze zu fällen. Das auf beiden Wegen erhaltene phosphorigsaure Bleioxyd unterscheidet sich von dem unterphosphorigs. Bleioxyd durch seine Unlöslichkeit, von dem phosphors. dadurch, dass es in der Wärme die Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt, dass es durch Erhitzen sich in ein schwarzes Pulver zersetzt, während nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas weggeht.

Die unterphosphorige Säure reducirt das schwefels. Kupferoxyd, wenn man die Flüssigkeit gelinde erwärmt; es entweicht reines Wasserstoffgas und es scheidet sich metallisches Kupfer aus, was manchmal das Glasröhrchen mit einem glänzenden Spiegel überzieht.

Die Silbersalze werden schon in der Kälte reducirt, ohne dass hierbei Wasserstoffgas entweicht.

Die unterphosphorige Säure bildet mit den Alkalien krystallisirbare Salze, die jedoch an der Luft mit grosser Leichtigkeit zerfliessen. Wenn eine solche Auflösung längere Zeit an der Luft steht, so wird Sauerstoff aufgenommen und nichts ist leichter, als durch die so eben angegebene Methode die Gegenwart der phosphorigen S. in der Flüssigkeit nachzuweisen. Schon H. Rose hat bemerkt, dass, wenn unterphosphorigsaures Kali mit einem Ueberschusse von Aetzkali erhitzt wird, sich freier Wasserstoff entwickelt, indem sich eine höhere Oxydationsstufe bildet. Diese ist nicht Phosphors., wie H. Rose glaubte, sondern phosphorige Säure.

W. hat vergeblich versucht, ein Doppelsalz von unterphosphorigs. Kali mit unterphosphorigs. Natron zu erhalten, indem er beide Salze im Verhältnisse ihrer Mischungsgewichte auflöste und die conc. Lösung über Schwefelsäure verdunsten liess. Die syrupartige Flüssigkeit erstarrte zu einem krystallinischen Brei, in welchem es unmöglich war, durch die Loupe auch nur die Spur eines deutlichen Krystalls zu entdecken, während jedes der beiden Salze für sich allein, unter ähnlichen Umständen, ziemlich grosse und deutliche Krystalle bildet.

Das unterphosphorigs. Ammoniak krystallisirt leicht in grossen sechsseitigen und oben zugespitzten Platten, die auch an der Luft zerfliessen.

Unterphosphorigsaurer Kalk wurde auf zwei Wegen bereitet. 1) durch Behandeln des Phosphorcalciums mit Wasser, 2) durch Kochen einer Kalkmilch mit Phosphor. Dieses letztere Verfahren bietet einige Schwierigkeiten dar; die Flüssigkeit bläht sich sehr auf, wenn dann ein geringes Erkalten Statt findet, so verursacht das Eintreten der Luft in die grossen Gefässe gefährliche Explosionen. Man muss sich also entschliessen, die Flüssigkeit im Kochen zu erhalten, bis kein Phosphor mehr da ist, oder

vor und nach der Operation die Gefässe ganz mit Wasserstoffgas anfüllen. In der filtrirten Flüssigkeit muss der überschüssige Kalk durch Kohlensäure entfernt werden. Man dampft nachher ab und lässt die Flüssigkeit ruhig stehen; nach einiger Zeit krystallisirt das Salz in kleinen zähen, sehr glänzenden Krystallen (6seitigen Säulen) des zwei- und eingliedrigen Systems.

Der unterphosphorigs. Kalk löst sich in 6 Th. kalten W., in heissem ist dieses Salz nicht viel löslicher, daher krystallisirt es nie durch Erkalten seiner Auflösungen, wie H. Rose schon bemerkt hat. Seine Krystalle erleiden an der Luft keine Veränderung, sie verlieren bei 100° kein Wasser. Ja man kann es bis gegen 300° erhitzen, ohne dass es am Gewicht abnimmt. Ueber dieser Temperatur zersetzt es sich. Es entwickelt sich ein Gemisch von Phosphorwasserstoffgas und Wasserstoff, anfangs ungefähr in gleichen Raumtheilen, am Ende entweicht beinahe reines Wasserstoffgas. Ferner geht eine geringe Menge Wasser weg und es bleibt als Rückstand eine rothe Masse, ein Gemisch von Phosphoroxyd und phosphors. Kalk.

Die Analyse des unterphosphorigsauren Kalks wurde auf die Art gemacht, dass man den Kalk auf die gewöhnliche Art durch Fällung mit kleesaurem Ammoniak und das Wasser durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmte.

	I.	II.	III.	berechnet.
Kalk . . .	32,80	33,11	33,27	33,17
Wasser . . .	21,00	21,00	21,00	20,94
Unterphosphorige Säure	46,20	45,89	45,73	45,89
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die rohe Formel dieses Salzes ist demnach P_2O, $CaO + 2\ H_2O$.

(Schluss folgt.)

Oxydation des Wallraths durch Salpetersäure, von W. Radcliff.

Erhitzt man Wallrath mit mässig starker Salpeters. nicht ganz bis zum Kochen der S., so schmilzt er und schwimmt oben, indem er sich langsam oxydirt; dabei geht in die Vorlage nur Wasser und eine sehr kleine Menge einer angenehm riechenden öligen Säure, vielleicht Tilley's Oenanthylsäure, über, — Nach 24 St. ist der Wallrath weich und krystallinisch geworden, wird leicht von Aetzkali verseift und giebt eine Sodaseife, aus der Salzsäure ein Gemenge eines harten und eines öligen Körpers absetzt, das weiterer Untersuchung werth ist.

Nach sehr langer Einwirkung der Salpetersäure ist in der Flüssigkeit Bernsteinsäure enthalten; die Mutterlaugen geben durch weitere Oxydation noch mehr davon. Die Bernsteins. krystallisirte beim Erkalten aus und gab, aus W. umkrystallisirt und bei 100° getrocknet, im Mittel 40,9 C, 5,2 H, das Silbersalz im Mittel 69,45 AgO, 14,33 C, 1,28 H.

Verdampft man die nicht weiter oxydirte Mutterlauge von Abscheidung der Bernsteins., so erhält man ausser neuen Quantitäten Bernsteins. einen weissen, körnigen, in warmem W. löslichen und daraus krystallisirenden, Basen sättigenden Körper (welcher, wenn man die Oxydation des Wallrathes früher unterbricht, das Hauptproduct ist), dessen Zusammensetzung der Pimelinsäure sehr nahe kam. Er enthielt nämlich 51,8 C, 7,52 H, und das Silbersalz 60,2 p. c. Silberoxyd; dagegen weichen die im Silbersalze gefundenen Mengen von C und H, nämlich 23,4 C, 2,9 H etwas zu sehr vom pimelins. Silberoxyde ab.

Als man nun die Säure nochmals darstellen wollte, erhielt man eine andre, schön blumenkohlartig krystallisirende, in Wasser leichtlösliche Säure, die bei 100° getrocknet zusammengesetzt war aus:

C	49,93	49,49	6 =	458,610	49,79
H	6,99	7,13	10 =	62,398	6,77
O	43,08	43,38	4 =	400,000	43,43
	100,00	100,00		921,008	100,00

Das Silbersalz enthielt 61,65—61,74 AgO, 20,46 C, 2,31 H. Daraus ergiebt sich das Atomgewicht = 903.

Wahrscheinlich bildet sich bei Oxydation des Wallraths zuerst Pimelinsäure = $C_7 H_{12} O_4$, welche dann durch Aufnahme von Sauerstoff in Adipinsäurehydrat $C_{14} H_{24} O_{10}$ übergeht, wodurch sich Smith's Resultate (Centralbl. 1842 S. 632) erklären. 2 At. Adipinsäure + 11 O geben aber 7 At. Bernsteinsäurehydrat und 1 At. Wasser. Eine weitere Menge Sauerstoff erzeugt jedoch eine andere Verbindung und macht die Untersuchung der Zwischenproducte schwierig. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XLIII. S. 349—356.)*

Ueber Trennung des Arsens und Antimons bei Ausführung der Marsh'schen Methode, von R. Fresenius.

Oeftere Wiederholung des Pettenkofer'schen Verfahrens führte den Verf. zu der Ueberzeugung, dass dasselbe zwar beide Metalle, für sich, gut unterscheiden lasse, dagegen unsicher sei, wenn beide zusammen vorhanden

sind. Diese Versuche brachten den Verf. endlich zu folgender, auf PETTENKOFER'S Versuche gegründeter Methode, die selbst in gerichtlicher Beziehung allen Anforderungen zu entsprechen scheint:

Man verschafft sich auf die bekannte Art durch Erhitzen der Glasröhre, aus welcher das arsen- oder antimonhaltige Wasserstoffgas ausströmt, einen möglichst starken Metallspiegel, vertauscht alsdann die erste Röhre mit einer zweiten, dritten u. s. w., so lange man noch deutliche Anflüge bekommt. Man leitet jetzt durch die Glasröhren einen so langsamen Strom trocknes Schwefelwasserstoffgas, dass dasselbe, wenn es an der fein ausgezogenen und abgekneipten Spitze der Röhre entzündet wird, eben noch fortbrennt und erhitzt alsdann den Metallspiegel mit einer einfachen Weingeistlampe von aussen nach innen zu, also gegen die Richtung des Gasstroms. — Wenn man einmal die Stärke kennt, welche der letztere haben muss, wenn man keine zu kurzen Glasröhren anwendet und sich überhaupt einige Uebung erworben hat, so gelingt es jedes Mal, die Metalle ohne den geringsten Verlust in Schwefelmetalle zu verwandeln.

Man führt jetzt durch dieselben Glasröhren einen mässig starken Strom trocknes salzsaures Gas, welches man geradezu erhält, wenn man in viel conc. Schwefelsäure etwas Kochsalz bringt und ganz gelinde erwärmt. Zwischen dem Gefäss, aus welchem sich das Gas entwickelt und der Glasröhre mit dem Schwefelmetalle bringt man eine kurze, weitere, mit Baumwolle locker angefüllte Röhre an. — Bestand der Metallspiegel nur aus Antimon, so verschwindet das Schwefelantimon, welches man alsdann allein in der Röhre hat, im Falle es in dünnen Schichten war, augenblicklich, wenn der Anflug dicker war, in wenigen Sekunden. Das Schwefelantimon setzt sich nämlich mit dem Chlorwasserstoff um und das entstehende Chlorantimon ist in dem Strome des salzsauren Gases ausserordentlich flüchtig. Leitet man denselben in etwas Wasser, so lässt sich in diesem die Gegenwart des Antimons durch Schwefelwasserstoff und andere Reagentien nachweisen. — Bestand der Metallspiegel nur aus Arsen, hat man in der Röhre also nur gelbes Schwefelarsen, so bleibt Alles unverändert, das salzsaure Gas übt auch bei längerem Darüberströmen auf das Schwefelarsen keinen Einfluss aus. — Ist endlich Arsen und Antimon gleichzeitig zugegen, so verschwindet, wie natürlich, das Schwefelantimon alsobald aus der Röhre, während das Schwefelarsen unverändert zurückbleibt. Nimmt man jetzt die Glasröhre weg, bläst die ausgezogene Spitze zu und giesst etwas Ammoniakflüssigkeit hinein, so verschwindet der gebliebene gelbe Anflug auf der Stelle, und man erhält auf diese Weise noch einmal Gewissheit, dass derselbe wirklich Schwefelarsen war. Verdampft man die ammoniakalische Flüssigkeit auf einem Uhrglase, so erhält man die ganze Menge des Arsens, welche in dem Me-

tallspiegel zugegen war, als Schwefelarsen, wieder, und kann nach Belieben dasselbe einer nochmaligen Prüfung unterwerfen.

Die Methode ist darum sehr schätzenswerth, weil sie eine wirkliche Trennung der beiden Metalle erzielt. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XLIII. S. 361—364.)*

Kleinere Mittheilungen.

Bismuthum nitricum praecipitatum. GEISELER hat sich durch vergleichende Versuche überzeugt, dass die Ausbeute allerdings grösser ist, wenn man nach DUFLOS das salpeters. Wismuthoxyd vor der Verdünnung mit W. krystallisirt, als wenn man die Verdünnung sogleich vornimmt. Das Verhältniss der Ausbeute war = $10^1/_2$: 14, die Qualität beider Präparate gleich. *(Arch. der Pharm. XXXI. S. 174.)*

Formicae. NOELLE destillirte 70 ℔. rothbraune Waldameisen mit W., erhielt dabei auf dem Destillate 11 Drachm. wasserhelles, in Alkohol schwerlösliches äth. Oel; auf dem Destillationsrückstande aber schwammen 35 Unzen eines dem Eieröle ähnlichen gelben fetten Oeles. Das Destillat und der Rückstand, beide von dem Oele befreit, wurden vereinigt und zu $^1/_3$ nach BERZELIUS mit Bleioxyd, zu $^2/_3$ dagegen mit kohlensaurem Kalk u. s. w. behandelt. Man erhielt 16 Unzen Ameisens. von 1,15 u. 44 Unz. krystall. ameisens. Natron. Bei Anwendung ameisens. Kalks zur Darstellung der conc. Säuren sind sehr geräumige Gefässe zu wählen, wegen des Steigens der sich verdickenden Flüssigkeit. *(Arch. d. Ph. XXXI. S. 183.)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.

31. December 1842. №. 58.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Constitution der unterphosphorigen Säure, von A. Wurtz (Schluss). — Bemerkungen über Harnstoff und Allantoin, von Pelouze. — Ueber die Analyse des Kohlenstoffeisens, von Bromeis. — Untersuchung des japanischen Wachses, von Sthamer. — Zusammensetzung des Elaterins, von Zwenger. — Anwendung des Boraxglases in der quantitativen Analyse, vom Grafen F. Schaffgotsch. — Ueber das spec. Gew. des Kupfers, Antimons und Wismuths, von Marchand und Scheerer. — Verbindung der Arseniksäure mit saurem weinsaurem Kali, von Pelouze. — Oxydation des Wachses durch Salpetersäure, von E. Ronalds.

Kl. Mitth. Moschusgeruch von Harn und Blut.

Ueber die Constitution der unterphosphorigen Säure, von A. Wurtz (Schluss).

Unterphosphorigsauren Baryt kann man auch durch Erhitzen von Barytwasser mit Phosphor darstellen. Da es unnöthig ist, die Flüssigkeit ins Kochen zu bringen, so kann man sich eines grossen Kolbens oder einer Retorte, die man beinahe bis an den Hals anfüllt, bedienen. Der leere Raum, der in den Gefässen bleibt, ist dann so klein, dass etwaige Explosionen ganz unschädlich sind.

Eine bequemere Methode besteht darin, dass man gewöhnliches Schwefelbarium mit Phosphor erhitzt. Die Operation wird am besten auf die so eben angegebene Weise vorgenommen. Der chemische Process beginnt schon in der Kälte. Wenn man nämlich die Flüssigkeit ruhig stehen lässt, so verschwindet von einem Tage zum andern die gelbe Farbe des Schwefelbariums, und von Zeit zu Zeit sieht man Blasen von dem Phosphor aufsteigen. Offenbar entzieht der Phosphor dem doppelt Schwefelbarium die Hälfte seines Schwefels. Der gebildete Schwefelphosphor zersetzt das Wasser in Schwefelwasserstoff und unterphosphorige Säure Erwärmt man die Flüssigkeit, so entsteht eine heftige Gasentwicklung. Es entweichen selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, Wasserstoffgas und Schwefelwasserstoff. Je-

doch entwickelt sich nicht sehr viel von diesem letzteren Gase, der grössere Theil davon bleibt an das einfache Schwefelbarium gebunden, und diese Verbindung wird nicht mehr durch Phosphor und W. zersetzt, wie W. durch directe Versuche gefunden hat. Daher kommt es, dass nie alles Schwefelbarium aus der Auflösung verschwindet.

Trocken verändert sich dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft. Bei 100° verliert es Krystallwasser. Es löst sich in 3 Th. kochendem, in 3,5 kaltem W., in Alkohol ist es unlöslich. Wenn man zu einer wässrigen Lösung vorsichtig Weingeist setzt, bis die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben, und nachher dieselbe ruhig stehen lässt, so schiesst dieses Salz in langen feinen Nadeln an.

Wirft man in eine sehr conc. Lösung von unterphosphorigsaurem Baryt festes Kali, so entweicht, wenn man die Flüssigkeit erhitzt, Wasserstoffgas in reichlicher Menge, und auf dem Boden setzt sich ein schwerer weisser Niederschlag ab. Wird derselbe, gut ausgewaschen, mit etwas Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich schweflige Säure. Kocht man ihn mit kohlens. Kali, und setzt man nachher zu der mit Essigsäure neutralisirten Flüssigkeit eine Auflösung von essigs. Bleioxyd, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, welcher alle Eigenschaften des phosphorsauren Bleioxyds besitzt. Erhitzt man ihn nach dem Auswaschen und Trocknen, so wird er schwarz, und es entweicht nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Die Zusammensetzung des in Nadeln krystallisirten Salzes ist folgende:

	I.		II.		berechnet.
Baryt . . .	53,30	—	53,57	—	53,55
Wasser . . .	19,10	—	19,10	—	18,88
Unterphosphorige Säure	27,60	—	27,33	—	27,57
	100,00	—	100,00	—	100,00

Diese Zahlen entsprechen der Formel: $P_2O + BaO + 3\ H_2O = (P_2O + BaO + 2\ H_2O) + H_2O$.

Eines von den drei Aequivalenten Wasser ist Krystallwasser.

Für das bei 100° getrocknete Salz, welches 6,28 p. c. W. verloren hat, bekommen wir die Formel: $P_2O + BaO + 2\ H_2O$.

W. hat eine Auflösung von unterphosphorigsaurem Baryt mit unterphosphoriger Säure vermischt und die Flüssigkeit abgedampft, in der Hoffnung, ein saures Barytsalz zu bekommen. Er erhielt auch wirklich sehr schöne glänzende Krystalle in der Form von quadratischen Tafeln des 1 und 1axigen Systems.

Sind diese Krystalle gut ausgewaschen, so ist ihre Auflösung neutral; bei 100° verlieren sie kein Wasser. Das Salz enthält also 56,92 pCt. Baryt und ist daher $= P_2O + BaO + 2\ H_2O$.

Unterphosphorigsaures Bleioxyd. Um dieses Salz darzustellen, hat der Verf. frischgefälltes kohlensaures Bleioxyd mit verdünnter unterphosphoriger Säure in der Wärme digerirt und die filtrirte Flüssigkeit abgedampft. Man kann sich diese Säure mit grosser Leichtigkeit durch Fällung von unterphosphorigsaurem Baryt mit Schwefelsäure verschaffen; ein kleiner Ueberschuss dieser letzteren Säure schadet nichts.

Dieses Salz löst sich nur schwer in kaltem Wasser auf, in heissem ist es bei weitem löslicher, in Alkohol unlöslich. Es krystallisirt in kleinen Säulen, die oft zu grossen und schönen Blättern sich vereinigen; die Säulchen sind vierseitig mit nicht ganz rechtwinklicher Basis.

Wenn sich die Krystalle in einer nicht zu conc. Lösung bilden, so schwimmen sie in der Flüssigkeit in der Form von äusserst dünnen Blättchen, welche das Licht zersetzen, umher, wie man es unter ähnlichen Umständen bei dem chlorsaurem Kali bemerkt.

Bei 100° verliert dieses Salz kein Wasser. Es besteht aus:

	gefunden.		berechnet.
Bleioxyd . . .	66,05	—	66,12
Wasser. . . .	10,80	—	10,65
Unterphosphoriger Säure .	23,15	—	23,23
	100,00	—	100,00

Diese Zahlen entsprechen der Formel: $P_2O + PbO + 2\ H_2O$.

W. hat ohne Erfolg versucht, ein basisches Salz darzustellen. Digerirt man unterphosphorige Säure mit einem Ueberschusse von frisch gefälltem Bleioxyd, so bekommt man eine alkalisch reagirende Flüssigkeit; diese alkalische Reaction kann aber von einer geringen Löslichkeit des basischen Bleipräcipitats herrühren. Versetzt man die Auflösung eines reinen unterphosphorigsauren Salzes mit Bleiessig, so entsteht kein Niederschlag; aber nach und nach zersetzt sich das unterphosphorigsaure Salz in dieser alkalischen Flüssigkeit, und diese Zersetzung beginnt schon bei der gewöhnlichen Temperatur des Sommers.

Es wurde eine solche Mischung klar und durchsichtig in eine durch Quecksilber abgeschlossene Atmosphäre von Sauerstoff gebracht, um zu sehen, ob durch Absorption eine Verringerung in dem Volumen dieses Gases eintreten würde. Gerade das Gegentheil fand Statt. Unaufhaltsam wurde das Quecksilber in der Röhre durch sehr kleine, in der Flüssigkeit fortwährend aufsteigende Luftbläschen niedergedrückt, während gleichzeitig die klare Auflösung sich trübte. Dieselbe Zersetzung geht, wiewohl viel rascher und energischer vor sich, wenn man die oben erwähnte Mischung auch nur gelinde erwärmt; man kann sich dann leicht überzeugen, dass das entweichende

Gas reiner Wasserstoff und der sich bildende Niederschlag phosphorigsaures Bleioxyd ist.

Es ergiebt sich also, dass die unterphosphorigs. Salze 2 At. Wasser nicht ohne Zersetzung abgeben können, welches daher, da es nicht basisches W. sein kann, weil die beschriebenen Salze nicht sauer reagiren, auch keine sogen. basischen Salze existiren, in irgend einem andern Zustande vorhanden sein muss. Mit H. Rose die unterphosphorige S. als eine Verbindung von Phosphors. und Phosphorwasserstoff zu betrachten, würde weder die Oxydation zu phosphoriger S., noch die Entwicklung reinen Wasserstoffs durch Erhitzung mit Kaliüberschuss erklären; die unterphosphorige S. bildet mit Kupfer kein Phosphorkupfer; sie giebt weder ein saures Barytsalz, noch ein Salz mit Kali und Natron zugleich, wie der Fall sein müsste, wenn sie unfertige Phosphorsäure enthielte. — Es bleibt also nichts übrig, als die unterphosphorige Säure als das Oxyd eines zusammengesetzten Radikals = $(P_2 H_4) O_3$ anzusehen, und ihre wasserfr. Salze als $(P_2 H_4) O_3 + RO$. Alle mitgetheilten Erscheinungen werden dadurch ganz leicht erklärt. $3 P_2 H_4 O_3$ zerfallen in der Hitze in $P_2 O_5 + P_3 O + PH_3 H_6 O_3 + H_3$. Mit Sauerstoff zerfällt die Säure in phosphorige S. und Wasser. Kali treibt einfach den Wasserstoff aus, um phosphorigs. Salz zu bilden. Kupfersalze machen den Wasserstoff frei, aber die entstehende phosphorige S. reducirt das Kupferoxyd u. s. f. — Nach der Theorie der Wasserstoffsäuren wäre die freie unterphosphorige S. = $P_2 H_4 O_4 + H_2$ und ihre neutralen Salze = $P_2 H_4 O_4 + R$. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLIII. S.* **318—334.***)*

Bemerkungen über Harnstoff und Allantoin, von Pelouze.

Bekanntlich enthalten alle bekannten Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren 1 At. Wasser, nur der milchs. Harnstoff würde nach Cap & Henry wasserfrei sein. Indessen haben jene Autoren keine directe Analyse dieser Verbindung angestellt. Der Verf. versuchte daher, sich milchs. Harnstoff darzustellen, um diese Frage analytisch zu entscheiden.

Er löste Harnstoff in W. auf und digerirte ihn mit einem kleinen Ueberschusse von Milchsäure. Die erhaltene Flüssigkeit setzte beim Abdampfen kleine weisse Krystalle ab, die aber aus reinem Harnstoffe bestanden. — Man zersetzte nun milchs. Kalk genau nach den äquivalenten Verhältnissen durch oxals. Harnstoff. Die filtrirte Flüssigkeit war sauer, wurde beim Abdampfen viscös, setzte Nadeln von reinem Harnstoffe ab, während Milchs. zurück blieb. — Der milchsaure Harnstoff lässt sich weder direct

noch durch doppelte Zersetzung erhalten und existirt wahrscheinlich gar nicht. CAP und HENRY sahen wohl nur einen mit Milchsäure mechanisch imprägnirten Harnstoff. Schon LECANU hat gezeigt, dass die Meinung von CAP und HENRY, der Harnstoff finde sich im Urin als milchsaurer, unrichtig sei. Eben so unbegründet ist die Annahme hippursauren und harnsauren Harnstoffs im Urine der Grasfresser und Vögel. Man kann diese Verbindungen, gerade wie die milchsauren, weder direct noch durch doppelte Zersetzung erhalten, der Harnstoff krystallisirt stets für sich aus; ja wenn man ein Gemenge von Hippurs. und Harnstoff mit W. kocht, kann erstere nicht einmal die theilweise Verwandlung des letztern in kohlensaurem Ammoniak hindern.

Der Harnstoff ist zwar eine animalische Base, aber so schwach, dass er sich mit schwachen Säuren nicht verbindet. Dasselbe findet vielleicht bei den Alkaloiden Statt, von denen manche, selbst officinelle, Verbindungen in dieser Beziehung wohl eine Revision erheischen. So ist z. B. das sogenannte eisenblausaure Chinin, wenigstens in der Gestalt, wie es der Verf. aus Pariser Apotheken sich verschaffte, nur ein Gemenge von reinem Chinin mit etwas Berlinerblau.

Da also das Gesetz von dem nothwendigen Wassergehalte der Harnstoffsalze noch keine Ausnahme erleidet, so wollte der Verf. sehen, ob sich die Analogie des Harnstoffs mit dem Ammoniak auch im Verhalten zu Wasserstoffsäuren sichtbar sei. In der That verbindet sich (wie bekanntlich auch ERDMANN nachgewiesen hat, d. Red.) der Harnstoff direct ohne Wasseraufnahme mit Salzsäure. Mit Schwefelwasserstoff kann er sich nicht verbinden.

Mengt man pulverisirten Harnstoff mit solchen Salzen, die Krystallwasser enthalten, so scheidet er das Krystallwasser ab, so dass das Gemenge bei wasserreichem Salze, z. B. Glaubersalz, ganz flüssig wird. Obgleich also der Harnstoff kein Hydrat bildet, auch gar nicht hygroskopisch ist, beraubt er doch jene Salze ihres Wassers, um sich darin aufzulösen.

Der Verf. hat auch einige Beobachtungen über die Zersetzung des salpeters. Harnstoffs in der Hitze gemacht. Bei 140° zersetzt sich das Salz unter Entwicklung von Kohlens. und Stickstoffoxydul im Volumenverhältnisse 2 : 1. Der Rückstand ist Harnstoff und salpeters. Ammoniak, welche aus der wässrigen Lösung besonders auskrystallisiren. Erhitzt man diesen Rückstand weiter, so zerfällt das salpeters. Ammoniak in Wasser und Stickstoffoxydul, der Harnstoff dagegen in Kohlens. und Ammoniak. Cyanursäure entsteht dabei nicht. Während die Cyanursäure für sich bedeutende Hitzegrade aushält, wird sie bei Berührung mit salpeters. Ammoniak sehr leicht zerstört. — Bei Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs bildet sich in sehr kleiner Quantität auch eine neue Säure, welche in weissen, glänzenden, in

kaltem W. sehr wenig löslichen, schwach schmeckenden, aber deutlich sauer reagirenden Blättchen krystallisirt. Aetzkali entwickelt daraus in der Hitze Ammoniak. Die neue Säure wird von bas. essigs. Blei und salpeters. Silberoxyd-Ammoniak weiss gefällt. Bei trockner Destillation giebt sie saure Producte und verschwindet ohne Rückstand; sie scheint $= C_2 H_6 N_4 O_4$ zu sein.

Erwärmt man Allantoin mit Salpeters. von 1,2—1,4 spec. Gew., so löst es sich darin auf und die Lösung setzt beim Erkalten Krystalle von salpeters. Harnstoff ab. Auf gleiche Weise entsteht mit Salzs. salzs. Harnstoff. Gasentwicklung findet in beiden Fällen nicht Statt. Dampft man die salpeters. Allantoinlösung ab, trocknet den Rückstand bei 100° und löst ihn dann in wenig ammoniakhaltigem W. wieder auf, so fällt Alkohol aus der erhaltenen Lösung eine weisse zähe Substanz, welche, durch nochmaliges Auflösen in W. und Fällen durch Alkohol von salpeters. Ammoniak u. salpetersaurem Harnstoffe befreit, eine neue Säure $= C_{10} H_{14} N_8 O_9$ d. h. Harnsäure $+ 3 H_2O$ darstellt.

Die neue Säure, Allanturinsäure *(Acide allanturique)*, ist weiss, deliquescirend, schwach sauer, in Alkohol fast unlöslich; giebt bei trockner Destillation ein blausäurereiches Destillat und eine voluminöse Kohle. Mit essigs. Blei und salpeters. Silber giebt sie weisse Niederschläge, die im Ueberschusse sowohl der Säure als des Fällungsmittels löslich sind.

Die neue Säure bildet sich auch bei Zersetzung der Harnsäure und des Allantoins durch Bleihyperoxyd, ferner bei Behandlung der Harns. mit Chlor, mit Salpeters. u. s. w. Bei Behandlung von kochender Harnsäurelösung mit Chlorgas entsteht übrigens zuletzt nur saures oxals. Ammoniak, welches sich endlich selbst in gasförmige Producte auflöst. Der Harnstoff, welcher bei Zersetzung der Harnsäure durch Bleihyperoxyd auftritt, ist Zersetzungsproduct des Allantoins, so dass sich also primär nur Oxals. und Allantoin, secundär aber Harnstoff und die neue Säure bilden. — Bei Behandlung des Allantoins mit Salzs. zerfällt das Allantoin ohne alle Nebenproducte in Harnstoff und die neue Säure, wobei nur $2 H_2O$ aufgenommen werden, in der That ist auch $C_{12} H_{18} N_{12} O_9 + 2 H_2O = C_2 H_8 N_4 O_2 + C_{10} H_{14} N_8 O_9$.

Erhitzt man Allantoin in zugeschmolzenen Röhren mit W. auf 110 bis 140° C., so zerfällt es in Allanturins., Kohlens. und Ammoniak. Letztere beide erscheinen hier statt des Harnstoffs, da keine Säure vorhanden ist.

Liebig hat schon bemerkt, dass sich das Allantoin als harns. Harnstoff mit 1 At. Wasser darstellen lasse. Nach obigem präexistirt die Harns. wohl nicht darin, wahrscheinlich aber ist das Allantoin eine Verbindung von Harnstoff mit einer Substanz $= C_{10} H_{10} N_8 O_7$, welche sich, sobald

ihr Wasser dargeboten wird, als Allanturins. trennt. *(Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. VI. 1842. Sept. p. 65—73.)*

Ueber die Analyse des Kohlenstoffeisens, von Bromeis.

Da die von Berzelius vorgeschlagene, jedenfalls vortreffliche Methode der Eisenanalyse mittels Kupferchlorid etwas zeitraubend ist und complicirte Apparate erfordert, so bediente sich der Verf. zu seinen Analysen sämmtlicher Herzogl. Bernburgscher Eisensorten einer Abänderung der von Regnault empfohlenen Methode. Er mischte circa 3 Gr. des fein gefeilten oder im Stahlmörser zerriebenen und gefärbten Eisens mit 40—50 Gr. chromsaurem Bleioxyd und 6 Gr. geschmolzenem, gepulvertem chlors. Kali, brachte das Gemenge in eine etwa 1′ lange, an einem Ende rund zugeschmolzene, sehr schwer schmelzbare gläserne Verbrennungsröhre, welche schon in der Länge von 1½″ das Gemenge von chroms. Bleioxyd und chlors. Kali enthält, füllte dann die Röhre noch so weit mit reinem chroms. Bleioxyd, dass nur ¼ leer war, bildete hierauf durch horizontales Aufklopfen die sogenannte Gosse der Röhre, setzte sie mittels eines Korks mit einem Chlorcalciumrohre und einem Liebig'schen Kaliapparate in Verbindung, und erhitzte nun in dem gewöhnlichen Kohlenofen für die organische Elementaranalyse die ganze Röhre, bis auf den hintersten Theil, zum Glühen. Dabei entwickelte sich Sauerstoffgas und das Eisen verbrannte lebhaft zu Eisenoxyd und Kohlensäure. Entwickelte sich kein Gas mehr, so wurde nun auch das Ende der Röhre erhitzt und durch diese erzeugte neue Sauerstoffmenge jeder Rest verbrennt und alle Kohlensäure übergetrieben. Ein Durchsaugen von Luft war daher nach beendigtem Versuche nicht nöthig. Die erzeugte Kohlensäure ergab sich durch die Gewichtszunahme des Kaliapparats.

Da jedoch die Kohle im Eisen theils chemisch gebunden, theils mechanisch als Graphit beigemengt ist, und da der Verf. annehmen zu können glaubte, dass bei Auflösung des Eisens in verdünnten Wasserstoffsäuren nur der Graphit zurückbleibe, die chemisch gebundene Kohle aber als Kohlenwasserstoffgas fortgehen werde, so wurden mit allen geprüften Eisensorten noch Gegenversuche angestellt, in denen man das Eisen in verdünnter Salzs. auflöste, den Rückstand wog und den darin enthaltenen Graphit durch den Verlust bestimmte, den dieser Rückstand beim Verbrennen im Platintiegel erlitt.

Den Schwefelgehalt des Roheisens bestimmt der Verf., indem er das Eisen in verdünnter Schwefels. auflöst und das entweichende Gas durch am-

moniakalische Silberoxydlösung absorbiren lässt, in einem Kugelapparate, der dem von VARRENTRAPP u. WILL bei der Stickstoffbestimmung angewendeten ganz ähnlich ist, nur dass er, statt zwei, vier Kugeln enthält.

Die erlangten Resultate in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt waren folgende:

Roheisen.

	graues.	ordin. weisses.	grelles weisses.	gahres weisses.	Spiegeleisen.
Totalgehalt an Kohlenstoff in p. c.	3,270	2,554	3,018	3,458	3,820
davon Graphit:	2,340	1,040	0,500	0,550	0,720
bl. chem. gebundene Kohle:	0,930	1,514	2,518	2,908	3,100

Stabeisen.

	Aus weissem Roheisen, nach schwäb. Methode.			Aus verschiedenem Roheisen, nach mägdesprunger Methode.		
Totalgehalt an Kohlenstoff in p. c.	0,318.	0,354.	0,400.	0,324	0,497	0,660
davon Graphit:	0,080	Spur	0,020	0,220	0,260	Spur
bleibt chem. gebundene Kohle:	0,238	0,354	0,380	0,104	0,237	0,660.

Stahl.

Elberfelder Cementstahl.	Rheinländischer Gussstahl.	Gussstahl von SHEFFIELD.
0,496	1,267	1,70
0,080	0,110	0,22
0,416	1,157	0,95.

Die Resultate dieser Analysen, zusammengehalten mit älteren, sprechen dafür, dass die Gusseisensorten, selbst das Spiegeleisen, keine stöchiometrischen Carburete sind; diess ergiebt sich auch daraus, dass sich die mechanische Abscheidung von Graphit beim Erkalten des Eisens ganz nach dem Gesetze

richtet, wie sie sich bei Lösungen und Legirungen finden. Der Verf. hat bei Auflösung von Eisen nie die Abscheidung bestimmter Carburete bemerkt. Der sehr hartnäckig zurückbleibende Eisengehalt des kohligen Rückstandes hat seinen Grund darin, dass dieser Eisenantheil mit Kieselerde, Phosphor, und Schwefel verbunden ist. — Der Gussstahl steht, wie man sieht, dem grauen Roheisen sehr nahe, was den chem. gebundenen Kohlenstoffgehalt erlangt. Die 2—3 p. c. Kohlenstoff, die er nach älteren Analysen enthalten soll, beruhen wohl auf einem Irrthume. Auch in ihren Eigenschaften sind sich beide sehr ähnlich, so dass das graue Roheisen als ein unreiner Gussstahl, gemengt mit Graphitkörnern, angesehen werden kann. Weisses Roheisen ist sehr unrein, für seine Erstarrungstemperatur mit Kohle übersättigt. — Stabeisen ist eigentlich reines Eisen, mit einem Minimum, höchstens 0,5 p. c. Kohlengehalt. — Stahl würde jede reinere Verbindung von Kohle und Eisen sein, und der Gussstahl stellt die natürlichste Verbindung dar, welche für die Temperatur ihres Erstarrungspunktes gerade mit Kohlenstoff gesättigt ist, d. h. circa 1 p. c. enthält. (*Ann. der Ch. und Pharm. XLIII S.* 241 – 251.)

Untersuchung des japanischen Wachses, von STHAMER *.

Das Hauptergebniss der folgenden Untersuchung ist, dass dieses Wachs keineswegs Cerainsäure, sondern palmitinsaures Glyceryloxyd ist. Die Palmitinsäure von FRÉMY & STENHOUSE (Centralbl. 1840. S. 846) hat bekanntlich dieselbe Zusammensetzung, wie die Aethalsäure von DUMAS (Centralbl. 1840. S. 632) und SMITH (Centralbl. 1842. S. 632) und es ist also das japanische Wachs vom Wallrath nur darin verschieden, dass letzterer kein Glycerin, sondern Aethal enthält, denn die Verschiedenheit des Schmelzpunktes der Aethals. und Palmitins. ist vielleicht nur zufällig und in der That beide Säuren wahrscheinlich identisch.

Das vom Verf. untersuchte Wachs bestand aus ziemlich grossen, runden, etwa einen Zoll dicken, auf der einen Seite gewölbten, und mit kleinen Furchen versehenen Scheiben, die sich beim längern Liegen an der Luft mit einem dünnen, weissen, leicht abwischbaren Hauch überzogen. Der Consistenz nach war es etwas weicher und brüchiger als das gebleichte Bienenwachs, dem es sonst in seinem Aeussern sehr ähnelt, auch fühlte es sich fettiger an und hatte einen eigenthümlichen, mehr talgartigen Geruch. Zwischen den Fingern war es zäh und biegsam und liess sich beim Kauen

* Die Analysen rühren zum Theil von MEYER, HAIDLEN und JAEGLE her.

in ein grobes Pulver zertheilen. In heissem absolutem Alkohol löste es sich leicht und vollständig, die Auflösung erstarrte beim Erkalten zu einer Gallerte; von kaltem Alkohol ward es dagegen fast gar nicht angegriffen. Noch leichter wie von Alkohol ward es von erwärmtem Aether gelöst, woraus es sich beim Erkalten grösstentheils in Flocken wieder abschied. Es schmolz bei 42° C. und erstarrte schon bei 40° C.

Zur ferneren Untersuchung ward nun ein Theil des Wachses verseift, und zwar durch Zusammenschmelzen mit seinem halben Gewicht gepulverten Kalihydrats. Die dadurch erhaltene harte, bröckliche, braune Seife löste sich sehr leicht in heissem W. und lieferte damit einen etwas trüben Seifenleim, aus dem durch Kochsalz eine weisse harte Natronseife abgeschieden wurde. Letztere gab bei ihrer Lösung in W. ebenfalls wieder einen trüben, beim Umrühren seidenartig glänzende Wellen zeigenden Seifenleim, der beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrte, aus der sich beim Drücken wässrige Theile ausscheiden liessen. Sie ward deshalb durch Pressen von letzteren befreit, wieder in W. gelöst, bis zum Sieden erhitzt und durch Chlorcalcium zersetzt. Die erhaltene Kalkseife ward abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und mit Aether behandelt, der eine unbedeutende Menge unverseiften Wachses auflöste, darauf wieder getrocknet, in Wasser suspendirt und mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Es schied sich eine beim Erkalten feste, brüchige, gelbe Säure ab, die durch mehrmaliges Umschmelzen mit W. von aller anhängenden Chlorwasserstoffsäure befreit ward. Zur Prüfung der so erhaltenen Säure auf Oelsäure ward nun ein Theil derselben mit Bleioxyd digerirt und die entstandene Bleiseife mit kaltem Aether behandelt. Dieser nahm kein ölsaures Bleioxyd auf.

Zur nähern Untersuchung der Säure ward diese darauf mehrmals aus Alkohol und zuletzt aus einer Mischung von Aether und Alkohol krystallisirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet. Sie ist alsdann vollkommen weiss, löst sich mit Leichtigkeit in heissem Alkohol von 0,84 und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen büschelförmig vereinigten Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt constant bei 60—61° C.; im geschmolzenen Zustande zeigt sie beim Erkalten ein wachsartiges Aussehen und verflüchtigt sich beim Erhitzen vollständig.

Die freie Säure bestand aus:

	Meyer		Sthamer			Haidlen		
C	74,62	74,82	74,82	75,32	75,03	75,86	32 = 2427,328	75,23
H	12,59	12,42	12,58	12,52	12,35	12,82	64 = 399,344	12,38
O	12,79	12,76	12,60	12,16	12,62	11,32	4 = 400,000	12,39
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	3226,672	100,00

Sie kommt also mit der Modification der Palmitins., in welche diese bei 300° übergeht, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, überein. — Die Analysen des Silbersalzes, welches durch Fällung der schwach alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit neutr. salpeters. Silber als weisser voluminöser N. erhalten wird, bestätigen diess. Das bei 100° getrocknete Silbersalz besteht nämlich aus:

C	52,42	53,01	52,96	52,82	32 =	2427,328	53,16
H	8,51	8,49	8,54	8,57	62 =	386,864	8,48
O	7,12	6,55	6,79	6,90	3 =	300,000	6,57
AgO	31,95	31,95	31,71	31,71	1 =	1451,607	31,79
	100,00	100,00	100,00	100,00		4565,799	100,00

Die Palmitins. zersetzt im Kochen kohlens. Natron. Aus der klaren Lösung zieht nach Abdampfen zur Trockne kochender absoluter Alkohol das palmitins. Natron aus, welches beim Erkalten gallertartig erstarrt, bei sehr langsamer Verdunstung aber auch krystallinisch erhalten wird.

Das im japanischen Wachse mit der Palmitins. Glycerin verbunden sei, geht theils aus der Acroleinbildung bei trockner Destillation, theils daraus hervor, dass aus der Flüssigkeit, die man von der durch Bleioxyd mit dem Wachse erhaltenen Seife abgeschieden hat, nach Abscheidung des Bleis durch Schwefelwasserstoff beim Abdampfen ein gelblicher süsser Syrup erhalten wird. Ist Glyceryloxyd = C_3 H_6 O_2, so würde demnach das japanische Wachs = C_{35} H_{68} O_5 sein müssen. Die Analysen bestätigen dies:

C	73,74	73,99	74,11	35 =	2654,890	74,18
H	11,92	11,85	11,77	68 =	424,302	11,85
O	14,34	14,16	14,12	5 =	500,000	13,97
	100,00	100,00	100,00		3579,192	100,00

Bei trockner Destillation giebt das japanische Wachs erst etwas gelbliches Destillat, dann mehr von diesem und viel Acrolein, endlich ein dunkleres Destillat und eine schwammige Kohle. Das erste gelbliche Destillat schmilzt bei 53—54° C. und erstarrt bei 47°. Es giebt an W. keine Fettsäure ab. Verseift man es durch Kali, lässt die Kalisalze krystallisiren, wäscht es mit alkalischem W. aus, zersetzt es durch Chlornatrium, salzt die erhaltene Seife nochmals aus, zersetzt sie durch Salzsäure, schmilzt die abgeschiedene Säure mehrmals mit W. um, u. behandelt sie zuletzt mit Weingeist von 75 p. c., so lässt dieser eine kleine Menge einer noch näher zu untersuchenden Säure ungelöst. Das Gelöste ist reine, bei 61—62° schmelzende Palmitinsäure, in der man 75,2 C und 12,67 H; im Silbersalze 52,97 C, 8,4 H, 31,24 AgO fand.

Digerirt man japanisches Wachs mit reiner Salpetersäure mehrere Tage im Sandbade, bringt, nachdem sich das Wachs in eine ölige Schicht ver-

wandelt hat, das Gemisch in eine Retorte mit Vorlage, und setzt die Digestion im Sandbade unter stetem Zurückgiessen der übergegangenen und Zusatz neuer starker Salpeters. mehrere Wochen lang fort, wobei sich stets Stickstoffoxyd, aber sonst nichts weiter entwickelt, so erhält man zuletzt beim Erkalten der concentrirten Flüssigkeit weisse Krystallkrusten, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Salpeters. und aus Wasser zuletzt weisse, tafelartige, in heissem W. leichtlösliche, in Nadeln sublimirbare Krystalle von Bernsteinsäure darstellen. Die Analysen der freien Säure ergaben im Mittel 40,8 C und 5,15 H, die des Silbersalzes 69,17 AgO, 14,3 C und 1,5 H, was mit der bekannten Zusammensetzung der Bernsteinsäure vollkommen übereinstimmt. — In früheren Perioden der Einwirkung der Salpeters. auf das Wachs sind wahrscheinlich ausser der Bernsteinsäure auch noch Uebergangsstufen vorhanden, wie sie z. B. Radcliff aus dem Wallrathe erhielt.

Vielleicht ist es vortheilhaft, die Bernsteinsäure durch Oxydation des japanischen Wachses mittels Salpeters. darzustellen. *(Ann. der Ch. u. Ph. XLIII. S. 335—349.)*

Zusammensetzung des Elaterins, von Zwenger.

Das Elaterin wurde dargestellt durch Auskochen des *Elaterium album* mit absolutem Alkohol, Eindampfen der filtrirten Lösung auf die Hälfte, Fällen durch W., Ausziehung des Farbstoffs aus dem Niederschlage durch Aether und mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol. Es bildet dann farblose, glänzende sechsseitige Tafeln von folgender Zusammensetzung*:

C	69,49	69,29	20	=	1517,08	69,17
H	8,22	8,21	28	=	174,72	7,97
O	22,29	22,50	5	=	500,00	22,86
	100,00	100,00			2191,80	100,00

Das Elaterin schmilzt gerade bei 200° C., vor dem Schmelzen wird es gelb und bildet geschmolzen eine durchsichtige, gelblich gefärbte unkrystallinische Masse, die beim Erkalten Risse bekommt. Durch das Schmelzen verliert es nichts an Gewicht. Bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich und entwickelt weisse, etwas stechend riechende Dämpfe, die angezündet mit russender Flamme brennen.

---

* Die Abwesenheit des Stickstoffs ergab sich durch einen directen, nach Varrentrapp u. Will angestellten Versuch.

In Wasser ist es unlöslich, in Aether löst es sich schwer, dagegen leicht in Weingeist; die Auflösungen reagiren nicht auf Lackmuspapier. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es gleichfalls nicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe, Wasser fällt daraus eine dunkelbraune Materie, rauchende Salpeters. löst es leicht, durch Zusatz von Wasser wird es vollkommen unverändert wieder abgeschieden. Von Salzsäure wird es gar nicht gelöst.

Es ist nicht gelungen, Verbindungen des Elaterins mit Basen hervorzubringen; man erhält zwar Niederschläge, wenn man z. B. zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder essigsaurem Bleioxyd eine weingeistige Auflösung des Elaterins bringt, diese Niederschläge sind aber nichts anderes, als Elaterin, gefällt durch das Wasser der Auflösungen der Salze; aus den weingeistigen Auflösungen dieser Salze erfolgt kein Niederschlag. (*Ann. der Chem. und Pharm. XLIII. S.* 359—360.)

Anwendung des Boraxglases in der quantitativen Analyse, vom Grafen F. Schaffgotsch.

Der Verf. versuchte die Anwendung des Schmelzens mit Borsäure zur Analyse solcher Carbonate, welche durch Glühen nicht vollständig zersetzt werden. Er fand aber, dass die Borsäure bei anhaltendem Schmelzen fortwährend an Gewicht verliere, und sich daher zu diesem Zwecke nicht eigne. Eben so wenig liess sich saures phosphors. Natron und zweif. chromsaures Kali durch Schmelzen auf ein constantes Gewicht bringen.

Dagegen entspricht das Boraxglas (wasserfreie zweif. bors. Natron) vollständig, indem es absolut feuerbeständig, wenig hygroskopisch ist und kohlensaure Salze im Schmelzen ohne Umherspritzen vollständig zerlegt. Um daher kohlens. Salze zu analysiren, braucht man nur eine Quantität von 2—7 Gr. (jedenfalls einen Ueberschuss) reines Boraxglas im Platintiegel über der doppelzugigen Spirituslampe zu schmelzen, nach dem Erkalten genau zu tariren, dann eine gewogene Menge des fein gepulverten Carbonats darauf zu bringen und nun allmälig so zu erhitzen, dass die Masse noch $^1/_4$ Stunde klar und ruhig fliesst. Nach dem Erkalten giebt der Gewichtsverlust die Kohlensäure an. Wiederholte Versuche mit reinem kohlens. Kalk, kohlensaurem Baryt, kohlens. Lithion, kohlens. Natron, ergaben stets eine sehr gute Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Kohlens., durch wiederholtes Schmelzen vergrösserte sich der Verlust nie.

Bei wasserhaltigen kohlens. Salzen lässt sich das Verfahren zur Bestimmung der Basis benutzen, wenn man den gesammten Gewichtsverlust

vom Gewichte der angewendeten Substanz abzieht. Auch oxalsaure Salze lassen sich auf diese Art vollständig zerlegen. Andere organischsaure Salze setzen zu viele Kohle ab, man muss sie daher erst für sich calciniren und dann das erzeugte Carbonat durch Boraxglas analysiren.

Man äschert organischsaure Salze am besten ein, wenn man einige Decigramme des Salzes in einem dünnen offnen Platintiegel über der Spirtuslampe röstet und dann im bedeckten Tiegel möglichst stark erhitzt.

Eben so gut wie die Kohlensäure lässt sich auch die Salpeters. durch Boraxglas von den Alkalien trennen, doch muss man dann, um Spritzen zu vermeiden, das salpeters. Salz mit dem Boraxglase im gepulverten Zustande innig mengen.

Phosphors. Natron und schwefels. Baryt wurden durch Zusammenschmelzen mit Boraxglas gar nicht, schwefels. Kali und Fluorcalcium nur höchst ungenügend zerlegt *(Pogg. Ann. LVII. S. 263—267.)*

Ueber das spec. Gewicht des Kupfers, Antimons und Wismuths, von Marchand u. Scheerer.

Kupfer. Es ist äusserst schwer, geschmolzenes Kupfer dicht zu erhalten. Das natürliche krystallisirte Kupfer hat nach mehreren Versuchen der Verf. ein spec. Gewicht = 8,94. Alle Bestimmungen des geschmolzenen Kupfers bleiben daher darunter. Die Verf. schmolzen Kupfer mit sehr verschiedenen Flussmitteln um, aber es ergab sich, dass alle Könige im Innern blasig waren, mit alleiniger Ausnahme des unter einer blossen Kochsalzdecke geschmolzenen, der auch keine warzig aufgetriebene, sondern eher eine eingesunkene Oberfläche zeigte. Das Kupfer scheint gleich dem Silber die Eigenschaft zu haben, während des Schmelzens Sauerstoff aufzunehmen, und ihn beim Erstarren wieder fahren zu lassen, wobei die letzten Gasblasen eingeschlossen werden. Eine Kochsalzdecke verhindert diese Sauerstoffaufnahme am besten, vielleicht darum, weil es selbst keinen Sauerstoff enthält, also auch keinen abgeben kann. Aus 6 Bestimmungen, die mit reinen, unter Berücksichtigung dieser Umstände erhaltenen Kupferkönigen gemacht wurden, ergab sich das spec. Gewicht des reinen geschmolzenen Kupfers zu 8,899, oder, da die höchste Angabe die wahrscheinlichste ist, zu 8,921. Russischer Kupferdraht hatte im Mittel 8,935, so dass die Wirkung der Pressung beim Drahtziehen nur unbedeutend ist. — Man presste nun Kupfer in einem eignen, alles Ausweichen verhindernden Apparate mit einer starken hydraulischen Presse zusammen; konnte aber selbst durch einen Druck von 212,500 *Ù.* das spec. Gew. nicht über 8,93 bringen. Versuche

mit Kupferdrähten zeigten, dass durch fortgesetztes Ziehen das spec. Gew. bis 8,945 erhöht werden kann, eine Erhöhung, die mit der Härtezunahme in gar keinem Verhältnisse steht. Durch Walzen und sehr langes Hämmern steigt das spec. Gew. bis 8,952. Auf galvanischem Wege erhaltenes Cementkupfer hat ein spec. Gew. in den dichtesten Stücken = 8,914. Es liegen also die spec. Gew. des Kupfers in seinen verschiedenen Zuständen innerhalb der engen Grenzen von 8,914—8,952. Gewöhnliches geschmolzenes Kupfer ist aber zuweilen so blasig, dass das spec. Gew. unter 8 sinkt.

Antimon. Chemisch reines Metall = 6,715 bei + 16° C. des spec. Gew. verringert sich durch Umschmelzen (also Bildung kleiner Blasenräume) etwas. Krystallinisch-blätteriges käufliches Antimon = 6,696. Geschmolzene Antimoncylinder verlieren durch Druck zuerst ihren Zusammenhang, werden aber später wieder ganz dicht. Bei 150,000 *tt.* Druck war das spec. Gew. des käuflichen Antimons = 6,698.

Wismuth. Chemisch reines Metall bei + 19° C = 9,799. Käufliches Metall = 9,783. Durch 100,000 *tt.* Druck sinkt das spec. Gew. ohne Aenderung der Structur auf 9,779. Bei 150,000 *tt.* auf 9,655. Bei 200,000 *tt.* sprang der Apparat, das Metall spritzte förmlich durch die Risse. Es war jetzt sehr spröde, auf dem Bruche fast ohne Krystallisation; das spec. Gew. = 9,556. Dieses Leichterwerden des Wismuths unter zunehmendem Drucke ist jedenfalls eine ganz eigenthümliche Erscheinung. *(J. f. pr. Chem. XXVII. S. 193—209.)*

Verbindung der Arseniksäure mit saurem weinsaurem Kali, von Pelouze.

Der Typus des Brechweinsteins ist ein eben so allgemeiner, wie der der Alaune; das Sesquioxyd darin kann, wie bis jetzt experimentell nachgewiesen ist, nicht allein Antimonoxyd, sondern auch arsenige Säure (Mitscherlich) und Eisenoxyd (Soubeiran) sein, während andrerseits das Kali durch alle Basen mit 1 Atom Sauerstoff und durch Ammoniumoxyd ersetzt werden kann. Die hier zu beschreibende Verbindung, in welcher die Stelle des Sesquioxyds durch Arseniksäure, also ein Oxyd mit 5 At. Sauerstoff, ersetzt wird, ist daher eine sehr merkwürdige [die wohl eigentlich den ihr von Pelouze gegebenen Namen *émetique arsénique* nicht verdient. D. Red.].

Wenn man Arseniks. in ihrem 5—6fachen Gewichte Wasser auflöst, und die Lösung mit *Cremor tartari* kocht, so lässt nachher die klare Flüssigkeit beim Erkalten, oder noch besser durch Alkoholzusatz ein weisses,

bald amorphes, bald krystallinisches Pulver fallen, welches, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet = $C_4 H_4 O_5$, KO + $C_4 H_4 O_5$, $As_2 O_5 + 5 H_2O$ ist und bei 130° alle 5 Wasseräquivalente abgiebt. Erhitzt man die Verbindung noch weiter, so färbt sie sich bald und entwickelt einen Geruch, der zugleich an Caramel und an Alkarsin erinnert. Es ist durchaus unmöglich, der Verbindung noch mehr W., als jene 5 At., zu entziehen, ohne sie zu zerstören. — Die Verbindung ist sehr löslich in Wasser; die Lösung, sich selbst überlassen, setzt nach einiger Zeit Krystalle von *Cremor tartari* ab, während Arseniks. gelöst bleibt. Ein Ueberschuss von Arseniksäure verhindert diese Zersetzung. *(Ann. de Ch. et de Phys. trois. Sér. VI.* 1842. *Sept. p.* 63—65.*)*

Oxydation des Wachses durch Salpetersäure, von E. Ronalds.

Lässt man starke Salpetersäure auf weisses Wachs bei gelinder Wärme einwirken, so wird anfangs das Wachs heftig angegriffen; nach und nach nimmt aber die Heftigkeit ab und wenn die Operation einige Tage gedauert hat, wird das veränderte Wachs beim Erkalten der Flüssigkeit nicht mehr fest, sondern schwimmt auf derselben in Gestalt eines dicken schwerflüssigen Oels. Wird die Oxydation unter stetem Zusatze von Salpetersäure noch mehrere Tage fortgesetzt, so wird endlich alles in der Säure aufgelöst; die Entwicklung von rothen Dämpfen hört aber hiermit nicht auf. Setzt man so lange Salpeters. zu, bis diese sich nicht mehr bilden und dampft die stark saure Flüssigkeit ein, so bekommt man eine reichliche Menge von weissen Krystallen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren zuerst in Salpetersäure und nachher in Wasser, in schönen durchsichtigen Blättchen anschiessen.

Diese Krystalle sind in schönen Nadeln sublimirbar. Die Dämpfe besitzen den süssen Geschmack und die hustenerregende Eigenschaft der Bernsteinsäure.

In der That enthielt auch die freie S. 41,05 C und 5,13 H, das Silbersalz 69,16 Ag O, 14,21 C, 1,23 H. Bei der oben beschriebenen Destillation geht auch ein flüchtiges, ranzig riechendes Oel in sehr geringer Menge über. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLIII. S.* 356—358.*)*

Kleinere Mittheilung.

Moschusgeruch von Harn und Blut. Wurzer macht auf den Moschusgeruch aufmerksam, den nicht selten kranker sowohl, als anscheinend gesunder Urin, Harnsteine von Thieren und Menschen, in einem Falle auch das durch Nasenbluten nach einer unangenehmen Gemüthsbewegung entleerte Blut zeigte. *(Arch. der Pharm. XXX. S.* 274.*)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Register des dreizehnten Jahrganges 1842.

I. Sach-Register.

(Die Ziffern zeigen die Seitenzahlen an.)

II. Autoren-Register.

III. Anzeigen.

Leipzig, Druck von Hirschfeld.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 16.

Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 5.

Fig 2.

Fig. 4.

Fig. 8.

Fig. 1.

Fig. 3.

Fig. 7.

Fig. 11.

Fig. 6

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 16.

10. Zoll.

Fig. 17.

9, 10 Zoll.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 11

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.